COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 JUILLET 1898,

PRÉSIDENCE DE M. WOLF.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MÉCANIQUE CHIMIQUE. — *Recherches sur les relations qui existent entre les énergies lumineuses et les énergies chimiques;* par M. **Berthelot.**

« L'action chimique de la lumière se manifeste dans une multitude de phénomènes, les uns purement chimiques et sur lesquels repose toute la Photographie et la conservation des peintures, les autres physiologiques, non moins essentielles pour l'étude scientifique des plantes et des animaux que pour l'Hygiène et l'Agriculture. C'est sur l'action chimique de la lumière, en particulier, que reposent les problèmes relatifs à l'emmagasinement des énergies naturelles à la surface de la Terre : par les végétaux actuels et les animaux qui s'en nourrissent, aussi bien que par les végétaux fossiles, origine de la houille et des combustibles analogues.

» On voit par là quelle est l'importance de cette distinction fondamen-

tale entre les réactions photochimiques endothermiques, par lesquelles l'énergie lumineuse est transformée en énergie chimique, et les réactions exothermiques, dans lesquelles l'énergie lumineuse joue simplement le rôle de déterminant auxiliaire, le travail principal étant accompli par des énergies purement chimiques ([1]). Je citerai notamment l'union du chlore et de l'hydrogène, et les oxydations diverses (acide oxalique, sels ferreux, réduction des sels d'argent et congénères, etc.), oxydations prises à tort par divers auteurs comme mesure des énergies lumineuses.

» On est, dès lors, obligé d'écarter, en principe, de la présente recherche les exemples aujourd'hui innombrables des réactions chimiques employées en Photographie avec le concours des matières organiques, et souvent aussi en présence de l'oxygène de l'air; ces réactions étant presque toutes exothermiques, c'est-à-dire les énergies mises en jeu étant d'ordre purement chimique.

» On voit par là combien il est capital de définir et de découvrir une méthode rigoureuse, fondée sur une réaction endothermique accomplie par les énergies lumineuses, et qui permette de mesurer celles-ci et de déterminer rigoureusement le contingent qu'elles apportent incessamment, tant à la vie des êtres organisés qu'à la somme des énergies immanentes du globe terrestre.

» Tel est le point de vue qui a dirigé les recherches que je vais exposer sur une série de réactions endothermiques, les unes nouvelles, les autres déjà signalées, mais non définies au point de vue qui nous occupe. J'ai examiné spécialement :

» La décomposition de l'acide azotique pur par la lumière solaire, laquelle est endothermique et me paraît fournir les éléments d'une première solution du problème général posé dans les lignes précédentes;

» La décomposition endothermique de l'acide iodique pur;

» La décomposition de l'acide iodhydrique, dont le signe thermique est incertain;

» La décomposition endothermique de l'oxyde de mercure, etc.

» J'ai fait également quelques observations sur la réduction bien connue du chlorure d'argent.

» Il eût été très intéressant de pouvoir définir la réduction de l'acide carbonique avec dégagement d'oxygène libre, sous l'influence de la matière verte des végétaux; mais cette réduction, objet de tant de recherches

---

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 400-416.

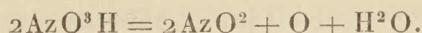
de la part des botanistes, ne donne pas lieu à des réactions chimiques qui soient connues jusqu'ici avec précision et susceptibles dès lors de fournir une base certaine au calcul de l'énergie emmagasinée.

» Toutes mes expériences ont été exécutées à la température ordinaire, sous cette triple condition : lumière solaire directe, lumière diffuse, obscurité. Dans un certain nombre, j'ai cherché à distinguer les effets des diverses radiations, en absorbant quelques-unes d'entre elles par des milieux liquides, tels que l'eau, la benzine, les solutions aqueuses de bichromate de potasse, de sulfate de cuivre ammoniacal, les dissolutions d'iode dans l'iodure de potassium et dans le chloroforme. Les actions ont dû être prolongées pendant plusieurs semaines, et plusieurs mois, pour fournir des résultats mesurables.

» I. *Décomposition de l'acide azotique par la lumière.* — J'ai établi que l'acide azotique, soit pur, soit hydraté, n'est pas décomposé à la température ordinaire (ce Volume, p. 84). On sait, d'ailleurs, que l'acide azotique pur jaunit et est décomposé sous l'influence de la lumière solaire. Il en est de même de l'anhydride azotique. Voici quelques expériences qui définissent avec rigueur l'équation exacte de cette décomposition et son caractère endothermique, jusqu'ici plutôt soupçonné que démontré.

» 1. L'acide azotique est pesé dans une ampoule, placée elle-même dans un tube que l'on scelle à la lampe, après y avoir fait le vide.

» $AzO^3H = 0^{gr},9023$. Capacité vide $= 31^{cc}$. $2^h 30^m$ au soleil, le 2 avril 1898. Oxygène recueilli sur l'eau $= 11^{cc},0$; soit, dans les conditions de l'expérience, $0^{gr},0143$; ou, pour 1^{gr} d'acide, $0^{gr},0158$, c'est-à-dire les 12 centièmes de la dose qui répondrait à une transformation totale; telle que



$$2AzO^3H = 2AzO^2 + O + H^2O.$$

» 2. $AzO^3H = 1^{gr},52$. Capacité vide $= 32^{cc}$. 28 jours (février 1898) d'exposition sur un toit, pendant une période d'éclairage solaire assez actif. Oxygène recueilli, 62^{cc}; soit $0^{gr},080$ dans les conditions de l'expérience, ou, pour 1^{gr} d'acide, $0^{gr},052$; c'est-à-dire les 42 centièmes de la dose qui répondrait à une transformation totale. La tension de l'oxygène seul dans le tube était voisine de 2 atmosphères.

» 3. $AzO^3H = 0^{gr},9847$. Capacité vide, 24^{cc}. Deux mois d'exposition à la lumière solaire (intermittente), du 4 mars au 4 mai 1898. Le nombre d'heures d'insolation a été moindre que dans l'essai précédent. Oxygène recueilli : $30^{cc},6$.

» Le gaz ne renferme ni azote libre, ni protoxyde d'azote; ce qui montre que la réaction est bien la même qu'à 100°. Le poids de l'oxygène, dans les conditions de l'expérience, s'élevait à $0^{gr},0395$; soit $0^{gr},040$ par 1^{gr} d'acide, c'est-à-dire les 32 centièmes de la dose correspondant à une transformation totale. L'eau, en totalité, et le peroxyde d'azote, en partie, demeuraient combinés avec l'excès d'acide azotique non décomposé, le surplus du peroxyde étant gazeux. Dans ces conditions, la réaction est endothermique et absorbe en fait [1] une quantité de chaleur comprise entre $-1^{Cal},8$ (AzO^2 entièrement dissous dans l'acide azotique) et $-13^{Cal},1$ (AzO^2 entièrement gazeux).

» C'est ici le moment d'observer que la décomposition de l'acide azotique, provoquée par la lumière à la température ordinaire, est la même que celle que la chaleur détermine à 100° et probablement à une température plus basse; sans qu'elle ait lieu cependant, à aucun degré appréciable, dans l'obscurité, à la température de 15° (ce Volume, p. 84).

» Les effets de la lumière sont, dans cette circonstance, comparables à ceux de la chaleur, mais produits à une température plus basse : rapprochement fondamental, car il se retrouve dans la plupart des actions photochimiques.

» 4. L'acide azotique étendu de plusieurs fois son volume d'eau n'a éprouvé aucune décomposition sous l'influence de la lumière, dans les conditions où j'opérais.

» 5. L'acide azotique des laboratoires, répondant à la densité 1,365, c'est-à-dire sensiblement à la composition $AzO^3H + 2,5H^2O$, a été exposé à la lumière solaire pendant quelques semaines (mars 1898); il a fourni seulement des indices de décomposition, avec dégagement de vapeurs nitreuses; mais le phénomène est presque insensible.

» D'après cet essai, comparé avec l'expérience (2), la limite observée est donc comprise entre $3AzO^3H + H^2O$ et $AzO^3H + 2,5H^2O$; la réaction n'étant pas réversible, du moins en totalité.

» L'équilibre qui définit cette limite ne se produit pas entre deux actions chimiques pures, inverses l'une de l'autre, mais entre des énergies chimiques proprement dites et des énergies lumineuses; ce qui lui imprime un caractère tout particulier. A cet égard, on doit observer que la vapeur nitreuse, produite sous l'influence de la lumière, tend à absorber, suivant une loi générale, les radiations efficaces qui provoquent la décomposition elle-même.

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 87.

» Le ralentissement et l'arrêt du phénomène dépendent donc de l'existence et de l'épaisseur de cette couche absorbante. Le verre du vase qui renferme le liquide exerce déjà quelque action inhibitoire à cet égard. Ajoutons d'ailleurs que les radiations qui déterminent la décomposition de l'acide azotique sont spéciales, et c'est là une circonstance essentielle à envisager dans toutes les réactions photochimiques.

» Pour essayer de me rendre compte de ce genre d'influence, j'ai interposé sur le trajet des rayons lumineux divers milieux absorbants, en opérant d'ailleurs toujours avec le concours de la lumière solaire directe, en tant qu'elle s'exerçait sur le toit où les tubes étaient placés. Voici ces expériences.

» 6. AzO^3H pur $= 0^{gr},8527$. — Tube vide, d'une capacité de 30^{cc} environ. Du 5 mars au 2 avril 1898. Le tube est placé horizontalement. Oxygène recueilli : $12^{cc},8$; soit pour 1^{gr} d'acide : 15^{cc} ou $0^{gr},020$, tout calcul fait. Cette dose est peu considérable, le nombre d'heures de radiation solaire directe ayant été faible pendant le mois de mars. Mais le résultat est comparatif, les expériences qui suivent étant simultanées et faites avec des tubes juxtaposés au précédent.

» 7. AzO^3H pur $= 0^{gr},5615$. — Tube semblable au précédent; 5 mars-2 avril 1898. Ce tube a été placé au centre d'un tube de verre mince, concentrique (épais de $0^{mm},5$ environ), et maintenu par deux bagues de fil de cuivre à une distance de 2^{mm}. L'intervalle a été rempli de vapeur nitreuse, formant, d'après ces données, une couche de 2^{mm} d'épaisseur. Le tube, étant horizontal, ne subit l'influence du soleil que d'un côté.

» Oxygène recueilli : $8^{cc},2$; soit pour 1^{gr} : $14^{cc},5$, ou $0^{gr},019$. C'est à peu près le même chiffre que précédemment; la couche de peroxyde d'azote gazeux ayant sans doute trop peu de masse sous cette épaisseur pour exercer une influence notable.

» 8. $AzO^3H = 0^{gr},8080$. — Tube semblable, entouré de benzine pure. Oxygène recueilli : $11^{cc},0$; soit pour 1^{gr} d'acide : $13^{cc},6$ ou $0^{gr},018$. La benzine a donc transmis les rayons efficaces à peu près comme l'air.

» 9. AzO^3H pur $= 0^{gr},570$. — Tube semblable (5 mai-2 avril 1898), fixé comme plus haut au centre d'un tube de verre mince concentrique, rempli avec une solution de bichromate de potasse. L'épaisseur de la couche liquide était de 2^{mm}. Oxygène recueilli : zéro. Ainsi, cette couche a arrêté complètement les radiations solaires efficaces.

» 10. AzO^3H pur $= 0^{gr},6265$. — Tube semblable, entouré par une solution de sulfate de cuivre ammoniacal, fortement teintée, sans être

cependant assez foncée pour rendre le tube intérieur invisible. Oxygène recueilli, pour 1gr d'acide : 12cc,5; soit 0gr,017, valeur à peine plus faible que dans l'air. Le sulfate ammoniacal, qui absorbe les rayons rouges et jaunes, n'a donc pas arrêté les radiations efficaces.

» Il résulte de ces expériences que la décomposition endothermique de l'acide azotique est produite principalement par les radiations dites *chimiques;* cette décomposition étant empêchée par la dissolution de bichromate, qui arrête ces radiations, tout en laissant passer les rayons jaunes et rouges. La décomposition de l'acide azotique peut donc servir, jusqu'à un certain point, de mesure aux énergies lumineuses, empruntées aux radiations qui la déterminent, et spécialement aux radiations bleues du spectre. Il en est ainsi parce que cette décomposition présente le caractère endothermique, caractère essentiel pour la mesure chimique des énergies lumineuses.

» Observons que si une semblable mesure est rendue possible, c'est que les effets de la lumière s'exercent ici sur un fluide qui les transmet, jusqu'à un certain point, dans son épaisseur; sauf à définir les actions absorbantes spécifiques qu'il peut exercer. Dans tous les cas, la mobilité du fluide et les courants dont il est le siège tendent à amener successivement toutes ses parties dans les régions directement influencées par la lumière. Les effets exercés sur des corps solides, opaques, n'offriraient pas les mêmes avantages, attendu que la lumière ne pénètre pas sensiblement au travers, et parce que leurs particules ne se déplacent pas.

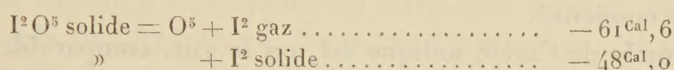
» Je me suis étendu sur les résultats observés dans la décomposition de l'acide azotique par la lumière, parce qu'ils permettent de concevoir une première solution du problème de la mesure des énergies photochimiques. Je serai plus bref sur mes autres observations, quoique certaines d'entre elles ne soient pas moins intéressantes.

» II. *Décomposition de l'acide iodique.* — On sait que l'acide iodique pur et cristallisé, tant à l'état d'anhydre, I^2O^5, qu'à l'état d'acide normal, IO^3H, se conserve sans altération à la lumière diffuse et à la température ordinaire. J'ai trouvé que l'un et l'autre sont, au contraire, lentement décomposés à la température ordinaire par la lumière solaire directe; ce qui montre que l'action chimique exercée sur eux commence seulement à partir d'une certaine intensité lumineuse; précisément comme la décomposition du sulfure de carbone par la lumière dans mes essais précédents.

» L'action a lieu aussi bien dans un tube vide que dans un tube plein d'air. J'opérais sur quelques décigrammes. Au bout de vingt jours (mai 1898

et juin 1898), l'iode apparaît et commence à teinter l'acide blanc et pulvérulent. La décomposition continue, jusqu'à rendre violette toute l'atmosphère du tube. En même temps, j'ai constaté la production de petites doses d'oxygène, représentant un centième environ de la matière décomposée en un mois. Cependant, au bout d'un mois, la décomposition était encore très faible, comme si elle avait été arrêtée en raison de l'absorption des radiations efficaces, par la vapeur d'iode, et sans doute aussi par la condensation d'une même couche d'iode solide à la surface de l'acide iodique.

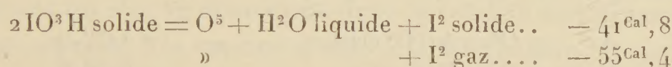
» Cette décomposition résulte probablement d'une séparation pure et simple des éléments



I^2O^5 solide $= O^5 + I^2$ gaz .... $-61^{Cal},6$

» $+ I^2$ solide .... $-48^{Cal},0$

» De même pour l'acide normal :



$2IO^3H$ solide $= O^5 + H^2O$ liquide $+ I^2$ solide.. $-41^{Cal},8$

» $+ I^2$ gaz.... $-55^{Cal},4$

» Ces réactions sont exothermiques, avec des valeurs absolues considérables.

» Je rappellerai ici que l'iode ne se combine pas directement à l'oxygène ordinaire, sous l'influence d'une élévation de température, d'après mes expériences ([1]), même en opérant en vase clos et au bout d'un temps considérable. C'est l'un des exemples les plus nets des réactions exothermiques qu'une simple élévation de température n'effectue pas ([2]).

» La combinaison a lieu au contraire sous l'influence de l'ozone, ou l'effluve électrique.

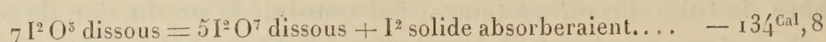
» On peut se demander si, dans la décomposition de l'acide iodique par la lumière, une portion de l'iode ne demeurerait pas à l'état d'acide periodique. Mais cette hypothèse ne saurait s'appliquer à la totalité, puisque j'ai constaté la mise en liberté de l'oxygène dans la réaction. En tout cas, les données manquent pour évaluer exactement la chaleur mise en jeu dans une semblable transformation de l'acide iodique en acide periodique anhydre ou normal. A l'état dissous d'ailleurs, la réaction est endother-

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 315.

([2]) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 11, 23, etc.

mique, contrairement à ce qui arrive pour les chlorates changés en perchlorates :

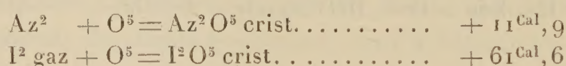


$$7\,I^2O^5 \text{ dissous} = 5\,I^2O^7 \text{ dissous} + I^2 \text{ solide absorberaient....} \quad -134^{Cal},8$$

soit $-17^{Cal},2$ pour I^2O^5. Il est probable qu'il en est de même pour les acides anhydres.

» Mais cette réaction ne dégagerait pas d'oxygène, contrairement à ce que j'ai observé. Quoi qu'il en soit, la décomposition de l'acide iodique par la lumière ne saurait être prise pour mesure de l'énergie photochimique, en raison de l'état solide de cet acide, qui ne permet pas à la réaction de se propager au delà de sa surface; surtout lorsque cette surface est recouverte d'iode condensé.

» La formule de l'acide iodique est, on le sait, comparable à celle de l'acide azotique; la formation de l'anhydride azotique cristallisé par les éléments étant pareillement exothermique



$$Az^2 + O^5 = Az^2O^5 \text{ crist.} \dots\dots\dots\dots \quad +11^{Cal},9$$
$$I^2 \text{ gaz} + O^5 = I^2O^5 \text{ crist.} \dots\dots\dots\dots \quad +61^{Cal},6$$

» Or on vient de voir que cette comparaison se poursuit entre les réactions photochimiques : les deux anhydrides, aussi bien que leurs hydrates normaux, AzO^3H et IO^3H, sont décomposés par la lumière solaire; mais leurs décompositions se distinguent parce que l'acide iodique reproduit ses éléments, iode et oxygène, tandis que l'acide azotique ne fournit pas d'azote libre, mais du peroxyde d'azote, un cinquième seulement de son oxygène devenant libre.

» Au contraire, les dissolutions étendues de l'acide iodique, pas plus que celles de l'acide azotique, n'ont été décomposées à froid, en un mois, par la lumière solaire, dans les conditions où j'opérais.

» Ajoutons enfin, comme pour l'acide azotique pur, que la lumière décompose l'acide iodique pur à la température ordinaire, de la même manière que la chaleur le fait à une température plus élevée, vers 300°.

» III. *Décomposition de l'acide iodhydrique.* — La décomposition du gaz iodhydrique, sous l'influence de la chaleur et sous l'influence de la lumière, a été l'objet d'études approfondies de la part de M. Hautefeuille, et surtout de M. Lemoine, qui a publié sur cette question un grand et très important travail.

» Le caractère thermique véritable de cette réaction, rapportée à l'état gazeux, est à la limite des phénomènes exothermiques et endothermiques et

laisse quelque incertitude. J'avais admis d'abord que l'union de l'iode gazeux et de l'hydrogène gazeux, à la température ordinaire, absorberait $-0^{Cal},8$. Toutefois, en rectifiant mes calculs d'après les données les plus exactes, j'ai été conduit à admettre en dernier lieu que la combinaison dégage, au contraire, une petite quantité de chaleur, soit



H + I gaz = HI gaz .... $+0^{Cal},4$

» Dès lors, la décomposition inverse absorberait $-0^{Cal},4$.

» Si l'iode se sépare à l'état solide, elle devient au contraire exothermique : $+6^{Cal},4$.

» Mais, dans cette condition, le travail purement physique de la condensation de la vapeur d'iode ajoute ses effets aux travaux chimiques qui séparent l'iode de l'hydrogène. En outre, l'iode solide s'élimine presque entièrement du champ de l'action chimique, exercée entre cet élément et l'hydrogène. Dès lors cette action a lieu suivant deux conditions différentes, suivant qu'elle se développe dans la totalité de l'espace occupé par l'hydrogène, opposé à la vapeur d'iode à faible tension, et par conséquent à faible masse relative; ou bien à la surface de séparation de l'iode solide, là où la masse relative de l'iode est de beaucoup supérieure à celle de l'hydrogène. Ces conditions sont peu favorables à la mesure des énergies susceptibles de déterminer la séparation de l'iode et de l'hydrogène sous l'influence de la lumière.

» Une telle séparation a eu lieu, en effet, comme on le savait déjà, et je l'ai reproduite dans les expériences suivantes, qui définissent les débuts et le terme de la réaction.

» 1. Tube de verre blanc, épais de $0^{mm},5$, rempli de gaz iodhydrique. Capacité : 30^{cc}. Conservé dans l'obscurité. Au bout de cinquante jours, action nulle; gaz incolore. L'eau l'absorbe ensuite entièrement.

» 2. Tube semblable. Capacité : 23^{cc}. Lumière diffuse. On opérait sur une table où aucun rayon solaire direct ne pouvait arriver; 12 mars-2 juin 1898. Commencement d'une décomposition, qui a eu lieu progressivement; pas d'iode libre apparent, mais un enduit intérieur brun jaunâtre, constitué par du periodure d'hydrogène (HI^3?). Volume d'hydrogène libre formé : $0^{cc},45$; ce qui répond à 4 centièmes du gaz iodhydrique décomposé. Le verre du tube, examiné ensuite avec soin, n'était nullement attaqué, contrairement à ce qui arrive, à une température de 280° et au-dessus.

» 3. Tube semblable. Capacité : 47^{cc}; deux heures d'exposition au soleil.

Formation d'un enduit intérieur brun jaunâtre de periodure d'hydrogène. Volume d'hydrogène libre formé : $0^{cc},74$; ce qui répond à une décomposition de 3 centièmes environ.

» 4. Tube semblable. Capacité : 45^{cc}. Le tube est placé au centre d'une éprouvette verticale de verre, épaisse de 2^{mm} ; ce qui porte l'épaisseur du verre traversé à $2^{mm},5$. Vingt-deux jours d'exposition sur un toit, où la lumière solaire agissait par intermittence. L'enduit brun jaunâtre intérieur produit tout d'abord, à mesure qu'il augmentait, s'est transformé en grande partie en iode cristallisé. Hydrogène libre : $5^{cc},8$; ce qui répond à une décomposition du quart environ du gaz primitif.

» 5. Tube semblable (sans enveloppe). Capacité : 32^{cc}. Cinquante jours d'exposition sur le toit. Iode cristallisé en abondance. Hydrogène libre : 16^{cc}. Gaz légèrement fumant au contact des premières gouttes d'eau. On voit que le gaz iodhydrique était décomposé à peu près en totalité dans ces conditions, sauf une trace.

» Le verre n'était nullement attaqué, comme on s'en est assuré après dessiccation.

» M. Lemoine [1] avait observé une décomposition de 80 centièmes, dose qui n'excluait pas la possibilité d'une action limitée et réversible.

» 6. J'ai également exécuté des expériences en exposant au soleil des tubes de 30^{cc} à 50^{cc} environ, remplis de gaz iodhydrique et entourés des fluides suivants, formant une épaisseur concentrique de 2^{mm}, et contenus dans des éprouvettes verticales de verre, épaisses de 4^{mm}. Les résultats comparatifs, obtenus au bout de vingt-deux jours, ont été rapportés à 100 volumes du gaz initial, d'après le volume de l'hydrogène devenu libre.

	Gaz décomposé.
Enceinte d'air (déjà signalé)	26 centièmes.
» d'eau (iode déposé en cristaux)	24 »
» de sulfate de cuivre ammoniacal (polyiodure seul)	4 »
» de bichromate de potasse	trace ; quelq. millièmes.
Dissolution d'iode dans une solution aqueuse KI	2 centièmes.
» dans $CHCl^3$ (iode déposé en cristaux)	12 »

» Ces observations concordent avec celles de M. Lemoine [1] et montrent que les radiations efficaces pour décomposer le gaz iodhydrique sont surtout comprises dans le bleu et le violet : de préférence aux radia-

---

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XII, p. 228 ; 1877.

tions transmises à travers le bichromate, ou la solution brune d'iode dans l'iodure de potassium. Cependant celles-ci n'ont pas annulé complètement la réaction. La dissolution d'iode dans le chloroforme est plus efficace pour provoquer celle-ci, parce qu'elle transmet en partie la lumière violette, comme sa teinte l'atteste.

» La décomposition de l'acide iodhydrique par la lumière rappelle celle que produit la chaleur ; mais elle s'en distingue, non seulement parce qu'elle a lieu à la température ordinaire, mais parce qu'elle ne paraît accompagnée d'aucun équilibre, l'iode ne se combinant pas à l'hydrogène sous son influence.

» Elle se distingue aussi par la nature du produit initial de la décomposition. En effet, à froid, celle-ci débute en donnant naissance à un periodure d'hydrogène, précédant la séparation de l'iode cristallisé. Ce composé constitue évidemment un intermédiaire; c'est-à-dire que la décomposition du gaz iodhydrique, par la lumière du moins, ne s'opère pas directement en iode libre et hydrogène.

» J'ai signalé ailleurs l'existence de ce periodure dans les dissolutions aqueuses concentrées d'acide iodhydrique; il correspond au triiodure cristallisé de potassium, KI^3. Il est aisément décomposable en iode et acide iodhydrique; aussi ne paraît-il pas se produire dans la dissociation pyrogénée si bien étudiée par M. Lemoine.

» D'après les résultats observés dans l'état dissous, la chaleur de formation de ce periodure serait positive et voisine de celle que dégage la transformation de l'iode gazeux en iode solide. Cette quantité s'ajoutant à la chaleur dégagée par la décomposition du gaz iodhydrique en hydrogène et iode solide. Dès lors la décompositiou du même hydracide en hydrogène libre et periodure



$$3\,HI = HI^3 \text{ solide} + H \text{ dégagera} \ldots\ldots\ldots\ldots > 14^{Cal}$$

c'est-à-dire qu'elle sera, *a fortiori*, exothermique et, par conséquent, non susceptible de servir de mesure aux énergies lumineuses.

» C'est ici le lieu de remarquer que la formation des hydrates de l'acide iodhydrique donne lieu, au point de vue de la résistance aux actions lumineuses, aux mêmes observations que la formation des hydrates azotiques et iodiques. En effet, une dissolution d'acide iodhydrique au dixième (en poids), placée dans un tube vide d'air, n'est pas décomposable par l'action de la lumière solaire. J'en ai fait la remarque, il y a longtemps, et M. Lemoine l'a confirmée. Cette résistance plus grande s'explique de même, en

raison de la chaleur dégagée dans l'hydratation de l'acide iodhydrique, soit $+ 19^{Cal},6$. Telle est l'énergie additionnelle, réclamée par la décomposition de cet acide étendu. La lumière ne la fournit pas.

» Il en serait autrement si l'on faisait intervenir une énergie complémentaire, telle que celle de l'oxygène, qui décompose, en effet, à froid les dissolutions étendues d'acide iodhydrique et commence même à décomposer les solutions étendues d'acide bromhydrique. J'ai étudié autrefois cette réaction ; mais elle ne rentre pas dans le cadre de la présente étude.

» IV. *Acide bromhydrique.* — Le gaz bromhydrique pur, introduit dans des tubes de verre scellés et exposés à la lumière solaire directe pendant l'espace de quatre mois (mai à juillet 1898), n'a donné aucun indice de décomposition. Il s'est comporté de même, étant exposé au soleil, à la température de 100°, pendant une heure.

» Je rappellerai ici l'action accélératrice exercée par la lumière sur la décomposition de l'eau par le brome, avec formation exothermique de perbromure d'hydrogène [1] (composé dissocié à la température ordinaire),



$$H^2O \text{ liquide} + 2Br^3 \text{ gaz.} = 2HBr^3 \text{ dissous} + O \text{ gaz.}$$

Cette réaction dégage

$$(32,3 + 9,4 - 34,5) = 7^{Cal},2.$$

En opérant dans l'obscurité pendant deux mois, avec 1^{lit} d'eau et $9^{gr},92$ de brome, le poids du brome disparu a été

Dans l'obscurité	$0^{gr},32$
» la lumière diffuse	1,12
» la lumière solaire	1,28

» La proportion d'acide bromhydrique, HBr, formée dans ces conditions est à celle de l'eau coexistante, nH^2O, comme 1 : 3700. La dissociation du perbromure d'hydrogène concourt à la limiter.

» V. *Mélanges gazeux divers exposés à la lumière solaire.* — Les expériences suivantes, toutes négatives, ont paru dignes d'être signalées brièvement, pour mieux définir les actions photochimiques.

» 1. $CO^2 + 2H^2$ secs. Ballon scellé de 160^{cc}.

Rapport initial .... $33,9\,CO^2 + 66,1\,H^2$.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIX, p. 424.

» Exposition au soleil, du 26 mars au 4 mai 1898.

Rapport final.................. 34,0 CO^2.

Absence CO vérifiée.

» 2. $CO^2 + 2H^2$ humides. 255^{cc}, ballon scellé.

Rapport initial............................ 33,3.

Mêmes conditions et durée.

Rapport final.............................. 33,3.

Absence CO vérifiée.

» 3. CO^2 sec. Soleil. 220^{cc}. Mêmes conditions et durée.

» A la fin le gaz est absorbé par KOH saturée jusqu'à la dernière bulle. Ce gaz n'attaquait pas le mercure, comme le fait la moindre trace d'acide percarbonique.Pas trace de CO.

» 4. CO^2 humide. Soleil. 320^{cc}. Mêmes conditions et durée.

» Mêmes résultats. Pas trace de CO, ni attaque du mercure.

» Aucune trace de gaz carbonique n'a été décomposée par la lumière solaire, dans ces conditions.

» 5. $CO + 2H^2$ humide. 250^{cc}. Soleil. Mêmes conditions et durée.

» Réaction nulle.

» 6. CO sec. 275^{cc}. Soleil. Mêmes conditions et durée.

» Réaction nulle. Absence totale de CO^2.

» 7. $SO^2 + 3H^2$, gaz secs, ou humides. Soleil. Un mois. Action nulle.

» 8. Hydrogène et acide azotique pur. Soleil 19 jours. L'hydrogène se retrouve en totalité, malgré le dégagement d'oxygène produit par la décomposition propre de l'acide azotique.

» Il résulte de cette série d'expériences que la lumière solaire n'exerce pas d'influence spéciale sur l'hydrogène.

» 9. $CO + 8O^2$ secs. 85^{cc}, tube scellé. Soleil. Du 3 avril au 4 mai 1898.

Rapport initial.......................... 11,0 CO,
Rapport final............................ 11,0.

Absence de CO^2.

» 10. $CO + 8O^2$ humide; tube scellé : 67^{cc},5. Soleil du 3 avril au 4 mai.

Rapport initial.......................... 11,0 CO
Rapport final............................ 11,0

Absence de CO^2.

» 11. CO + O sur le mercure. Lumière diffuse; du 21 avril au 3 mai.

Rapport initial........................	10,6 CO
Rapport final..........................	10,6

Absence totale de CO^2.

» 12. CO + air humide, 82^{cc}. Tube scellé. Soleil; du 3 avril au 4 mai.

Rapport initial........................	16,3 CO
Rapport final..........................	16,35

Absence totale de CO^2.

» Le rapport en centièmes de l'azote à l'oxygène dans le mélange final a été trouvé : 20,9.

» Il résulte de ces observations que, en opérant dans des vases scellés à la lampe, la combinaison de l'oxygène et de l'oxyde de carbone, à la température ordinaire, n'a pas pu être observée.

» VI. *Action de la lumière solaire sur divers oxydes et sels métalliques.* — La décomposition par la lumière des oxydes de mercure, de plomb, d'argent est signalée dans les Traités de Chimie; mais, si l'on remonte aux sources, on voit que plusieurs des expériences citées remontent au siècle dernier, et quelques-unes ont été faites en concentrant la lumière solaire à l'aide d'une lentille, condition où l'élévation de température concourt aux phénomènes dans une proportion non définie. J'ai cru utile de répéter ces expériences dans des conditions plus rigoureuses; elles m'intéressaient d'autant plus qu'elles seraient en général endothermiques, c'est-à-dire effectuées par les énergies lumineuses; pourvu, bien entendu, que l'on évite l'influence analogue de l'échauffement.

» L'oxyde mercurique surtout fournit quelques faits intéressants. Les résultats sont différents, suivant que l'on opère avec l'oxyde jaune, ou avec l'oxyde rouge, en présence ou en l'absence de l'eau. J'ai opéré avec des tubes scellés remplis d'air et fait l'analyse du gaz final.

» 1. Oxyde jaune, sec. Quelques décigrammes. Soleil du 26 mars au 2 juin 1898. L'oxyde a noirci par places, avec mise à nu de mercure. Oxygène dégagé : $0^{cc},8$.

» 2. Oxyde jaune, mouillé. La décomposition est plus avancée. Oxygène dégagé : $3^{cc},8$.

» 3. Oxyde rouge sec. Soleil : du 26 mars au 27 mai. Quelques globules de mercure. Oxygène dégagé : $2^{cc},3$.

» 4. Oxyde rouge mouillé. Soleil. Même durée. Gros globules de mercure. Oxygène dégagé : $19^{cc},1$.

» D'après ces chiffres, l'oxyde rouge se décompose plus rapidement que l'oxyde jaune; ce qui tient probablement à sa couleur et ce qui contraste avec sa cohésion plus grande, qui le rend plus difficilement attaquable par les agents chimiques proprement dits.

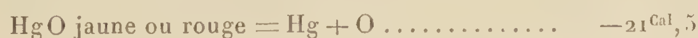
» En outre, la présence de l'eau, en dose notable, accroît la décomposition dans une forte proportion; circonstance d'autant plus singulière que les oxydes mercuriques ne forment pas d'hydrates, et que cette formation ne saurait même être soupçonnée avec l'oxyde rouge. Cet accroissement paraît tenir à ce que la réflexion de la lumière sur l'eau en transmet l'action jusque dans les profondeurs d'une masse pulvérulente; tandis qu'en l'absence de l'eau les particules de cette masse sont atteintes seulement à leur surface et suivant des directions limitées par l'action directe des rayons parallèles du soleil.

» 5. L'oxyde mercureux noir (préparé avec l'acétate mercureux et la potasse, puis lavé avec soin) a été placé tout humide dans un tube vide, scellé et exposé au soleil pendant un mois (mai 1898); il a jauni par places et fourni une petite quantité de mercure libre. Production de gaz nulle.

» 6. L'oxyde puce de plomb, dans un tube vide au soleil, un mois. Pas de gaz, ni de décomposition apparente; contrairement aux assertions des anciens auteurs, qui ont sans doute opéré avec une lentille. Cette observation s'applique aussi à l'expérience suivante.

» 7 et 8. Oxyde d'argent, sec et humide, dans deux tubes scellés et vides. Un mois; soleil (mai 1898). Pas trace de gaz.

» La décomposition de l'oxyde mercurique se produit également, comme on sait, sous l'influence de la chaleur, mais à une température voisine de l'ébullition du mercure. Elle est endothermique :



$$\text{HgO jaune ou rouge} = \text{Hg} + \text{O} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad -21^{\text{Cal}},5$$

mais elle ne peut servir à mesurer les énergies photochimiques, en raison de l'état solide de cet oxyde.

» Les chlorure, bromure, iodure mercuriques purs, $HgCl^2$, $HgBr^2$, HgI^2, secs ou humides, exposés à la lumière solaire en tubes scellés, du 26 mars au 28 mai 1898, sont demeurés inaltérés. Leur réduction a cependant été souvent observée dans les préparations pharmaceutiques; mais elle doit être attribuée à la présence et à l'action réductrice des matières organiques. C'est ce que j'ai d'ailleurs constaté directement, en opérant avec l'acétate mercurique et l'acétate mercureux, placés dans des tubes vides, scellés et

exposés au soleil, du 11 mai au 17 juin 1898. J'ai opéré simultanément avec chacun de ces sels, pris sec et pris humide. Dans tous les cas, le sel a noirci à sa surface, la partie recouverte demeurant blanche, et il s'est dégagé un peu d'acide carbonique; la dose de ce gaz étant plus forte avec le sel humide qu'avec le sel sec. Ce sont là des réactions exothermiques, attribuables à l'action oxydante des sels et sur lesquelles il n'y a pas lieu de nous étendre davantage.

» VII. *Action de la lumière sur les sels haloïdes d'argent.* — Cette action a été le point de départ de la Photographie; aussi a-t-elle donné lieu à une multitude d'observations intéressantes, mais qui laissent subsister diverses obscurités au point de vue de la théorie.

» Je rappellerai les faits suivants, bien connus d'ailleurs et que j'ai spécialement reproduits, en y ajoutant quelques commentaires au point de vue du présent Mémoire.

» Le chlorure d'argent sec, préparé dans une chambre noire, est blanc; mais il noircit à la lumière, en dégageant du chlore gazeux, et en formant, soit de l'argent métallique, soit un sous-chlorure. La réaction est endothermique dans les deux cas :



$$AgCl = Ag + Cl \text{ gaz absorbé} \ldots\ldots \quad -29^{Cal}$$
$$2AgCl = Ag^2Cl + Cl \ldots\ldots\ldots\ldots \quad -28^{Cal},5.$$

» Mais le chlore observé ne représente qu'une fraction du chlore réellement mis en liberté par l'action de la lumière dans le cours de l'expérience; attendu que cet élément tend continuellement à se recombiner, tant avec l'argent qu'avec le sous-chlorure d'argent. Cette action exothermique s'exerce pendant les intervalles d'obscurité et de faible action lumineuse. Le chlore obtenu représente donc la différence entre les actions contraires de la lumière et des affinités chimiques, actions exercées avec des vitesses inégales, qui dépendent de l'intensité variable des radiations lumineuses, ainsi que de l'étendue, de la couleur et du caractère des surfaces solides : je veux dire tant du chlorure primitif que de l'argent et du sous-chlorure, résultant de sa décomposition. Les actions lumineuses sont ainsi opposées à la tension (également variable) du chlore qui se dégage et qui demeure en contact avec les mêmes surfaces. De tels effets ne sauraient donner lieu à un équilibre permanent.

» Le chlorure d'argent, placé sous une couche d'eau dans un tube scellé et exposé au soleil, se décompose également; au bout d'un certain temps

on ne retrouve pas de chlore libre, mais, à la place, de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène, comme je l'ai vérifié,



$$2\,\mathrm{Ag\,Cl} + n\mathrm{H^2O} = \mathrm{Ag^2} + \mathrm{O} + 2\left(\mathrm{H\,Cl}, \frac{n-1}{2}\,\mathrm{H^2O}\right), \text{ absorbe.. } -48^{\mathrm{Cal}},2$$

» Cette réaction est endothermique, comme la précédente; elle est également réversible sous l'influence du temps, l'argent étant susceptible d'être attaqué peu à peu par la réaction simultanée de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique, réaction inverse et exothermique.

» En raison de ces circonstances, aussi bien que de l'état solide du corps mis en expérience, on ne saurait employer la décomposition du chlorure d'argent pour mesurer les énergies photochimiques.

» D'après l'ensemble de ces observations :

» 1° La mesure des énergies lumineuses transformables en énergies chimiques doit être obtenue par l'étude des réactions endothermiques; ce qui exclut les phénomènes d'oxydation ou de combinaison, susceptibles de dégager de la chaleur.

» 2° Ces réactions ne doivent être réversibles, ni sous l'influence de la lumière, ni sous l'influence seule des affinités chimiques, agissant à la température ordinaire; comme il arrive pour le chlore séparé du chlorure d'argent sous l'influence de la lumière, ce chlore tendant continuellement à se recombiner à l'argent. Au contraire, la décomposition de l'acide iodique en iode et oxygène; celle de l'oxyde de mercure en métal et oxygène; celle de l'acide azotique en peroxyde d'azote, oxygène et eau, peuvent être employées. Celle de l'acide iodhydrique gazeux offre un caractère incertain, au point de vue thermochimique.

» 3° Cette mesure s'applique seulement à l'effet des radiations absorbables par le corps décomposé, radiations spéciales suivant chaque substance mise en expérience, et qui réclament dès lors une étude individuelle.

» 4° Les effets chimiques produits par l'action de la lumière pendant un certain temps ne sauraient être ajoutés, de façon à permettre d'en faire la sommation, que si l'on opère sur des systèmes fluides, tels que des gaz ou des liquides, et donnant naissance à des produits également fluides. En effet, en raison des courants qui s'établissent dans de pareils systèmes, cet état permet à toutes les parties de la matière de venir successivement en contact avec la surface où s'exercent les actions lumineuses. Dans ces conditions mêmes, il est nécessaire de tenir compte de l'action absorbante exercée sur les rayons efficaces, tant par les enveloppes (verre) que

par les couches gazeuses ou liquides, successivement traversées par les rayons lumineux. C'est alors seulement qu'il y aura lieu de totaliser les actions actinométriques, exercées pendant le même temps, et de les comparer avec la somme des énergies chimiques répondant aux réactions que la lumière aura provoquées.

» 5° Les systèmes solides sont impropres à la mesure des énergies photochimiques, parce que l'action ne s'exerce qu'à leur surface; les particules décomposées protégeant le reste de la masse. Cependant, en opérant avec des systèmes imbibés par un liquide, ce dernier peut donner lieu à des réflexions qui propagent l'action; mais on ne saurait atteindre ainsi à une répartition uniforme des énergies lumineuses.

» 6° Comparons l'action chimique des radiations lumineuses à l'action chimique de l'échauffement. L'action photochimique est analogue à cette dernière dans la plupart des cas; mais elle se produit à une température plus basse, susceptible de donner lieu à des composés qui seraient instables à une plus haute température. En outre, les réactions produites par la lumière ne sont pas toujours réversibles, ni sous l'influence même de la lumière, ni sous l'influence des affinités directes : quoique celles-ci puissent donner lieu, dans certains cas, à des équilibres d'un caractère tout particulier. Enfin et surtout toute décomposition peut être effectuée en principe par l'acte de l'échauffement; tandis que l'acte de l'illumination développe seulement certaines réactions chimiques. Ces réactions mêmes dépendent de l'espèce des radiations, toutes n'étant pas également efficaces.

» Ces observations mettent en évidence les conditions d'opposition et d'équivalence entre les actions chimiques et les actions lumineuses, conditions à la fois analogues et dissemblables avec les conditions d'opposition et d'équivalence entre les actions chimiques et les actions pyrogénées, aussi bien qu'entre les actions chimiques et les actions déterminées par l'effluve électrique. Je poursuis l'étude approfondie et la comparaison des effets chimiques développés sous l'influence de ces différentes énergies. »

BOTANIQUE. — *Le* Terfezia Leonis *dans les Landes*. Note de M. **Ad. Chatin**.

« Le *Terfezia Leonis*, espèce ubiquiste que j'ai reçue de Sardaigne, de Sicile, d'Espagne, de plusieurs points de l'Algérie, de la Tunisie et du Maroc, de l'Asie Mineure et de Grèce, où elle accompagne les *Terfezia*

Boudieri, Claveryi, Aphroditis, etc., vient de m'être adressé, provenance des Landes, par M. de Coincy, mon confrère à la Société botanique de France, qui m'écrit :

Courtoiseau, par Triguères (Loiret), 11 juin 1898.

» .... Cette fois c'est bien moi qui suis le coupable ([1]). Je mets aujourd'hui à votre adresse un colis postal contenant quelques Terfâs.

» Ils proviennent du département des Landes, commune d'Escalans; on les mange sous le nom de *Truffes blanches*.

» Je les ai toujours trouvés dans le sable sous des *Helianthemum guttatum* ([2]).

» Le goût en est faible, mais agréable. Je pense que c'est la même espèce que j'ai mangée à Mérida (Espagne)....

» M. Émile Boudier, l'éminent mycologue, à qui j'avais transmis partie de l'envoi de M. de Coincy, m'écrit :

» Merci de votre Terfâs, intéressant, non comme espèce rare (puisque c'est le *Terfezia Leonis*), mais par son habitat français bien constaté. Je ne l'avais pas encore de France.

» Déjà Tulasne l'avait indiqué, avec Léon Dufour, dans le sud-ouest. Mais comme Tulasne confondait plusieurs Terfâs sous le nom de *Leonis*, on ne pouvait être sûr de l'espèce trouvée dans ces régions; la découverte de M. de Coincy montre que c'est bien le *Leonis*.

» Je trouve une très grande différence comme goût entre les *Terfezia Leonis* et *Aphroditis;* ce dernier est beaucoup plus sapide et son odeur spéciale le rend très agréable. C'est donc avec raison que M. Gennadius le dit supérieur aux autres. Peut-être rencontrera-t-on un jour avec le *Leonis* quelqu'une des espèces qui l'accompagnent en Afrique, etc.

» Je relève, dans la Communication de M. de Coincy, ces deux points : le *Terfezia Leonis* a pour nourrice, dans les Landes, comme en Sardaigne, Sicile, Algérie, Maroc, etc., l'*Helianthemuum guttatum;* il ne mûrit dans les Landes (comme on pouvait s'y attendre) qu'en juin, tandis que sa saison, en Afrique et en Orient, est du premier printemps (mars, avril).

» Or l'*Helianthemum guttatum*, jolie espèce annuelle, étant commune dans les sables de la flore de Paris (bois de Boulogne et du Vésinet, Saint-Germain, Saint-Maur, Rambouillet, Malesherbes et Fontainebleau surtout), quelques jeunes botanistes ont eu l'idée de cultiver le *Terfezia Leonis* aux lieux où croît cet *Helianthemum*.

([1]) J'avais attribué à M. de Coincy, herborisant en Espagne, un envoi de *Terfezia Mellerionis* et *Leonis* fait par un gracieux anonyme.

([2]) Comme en Sicile, Algérie, etc.

» Si les essais réussissent, ce qu'on ne saura que dans quelques années, vu la lenteur du développement complet du mycélium des Tubéracées, c'est sans doute, étant donnée la latitude de Paris, seulement en juillet-août que mûriront les tubercules du *Leonis*.

» On devra, dans leur recherche, ne pas perdre de vue qu'une Truffe, vraie Truffe (*Tuber æstivum*) dite aussi *Truffe blanche*, croît communément en France, où elle mûrit de juin à septembre et est, surtout dans le sud-est, article courant de consommation, bien qu'aussi peu sapide qu'un Terfâs; mais le *Tuber æstivum* croît sous des arbres, a la peau noire et diamantée et, comme tous les *Tuber*, des spores oblongues au lieu d'être rondes. »

GÉOLOGIE. — *Résultats des récents sondages pour la recherche de la houille dans le nord de la France.* Note de M. J. **Gosselet**.

« Les sondages faits dans le nord de la France, en vue de rechercher le prolongement du grand bassin houiller franco-belge, viennent d'être terminés il y a huit jours. La dernière des Sociétés qui était restée sur la brèche a définitivement renoncé à poursuivre ses recherches. Le moment est donc venu de donner un aperçu sur les résultats géologiques obtenus.

» Ces sondages ont été entrepris, non pas au hasard, mais sous l'inspiration de considérations scientifiques bien déterminées.

» En 1860, j'avais démontré que le bassin houiller d'Hardinghem et de Ferques dans le Boulonnais est le prolongement du grand bassin houiller franco-belge. Mais je n'étais pas convaincu qu'il en fût le seul représentant. Je pensais que les couches de calcaire carbonifère et de schistes dévoniens qui affleurent au sud-est de Ferques et d'Hardinghem pouvaient constituer une voûte anticlinale, plongeant au sud sous un autre bassin houiller, comme cela se voit aux environs de Namur.

» Ce nouveau bassin houiller supposé devait être situé entre la voûte anticlinale présumée et la Grande Faille, dont la position, dans le Boulonnais, était alors complètement inconnue. C'est cette pensée qui détermina les sondages de la Liane.

» Cinq sondages y furent effectués. Trois d'entre eux, ceux de Menneville, de Bournonville et de Wirvigne, atteignirent, sous le terrain jurassique, des schistes qui présentaient les plus grandes analogies avec le houiller inférieur. Or ce terrain venait d'être recoupé à Liévin et à Drocourt où il recouvre la houille, comme lambeau de poussée. On pouvait

espérer qu'il en serait de même sur la Liane. Mais, quelque persévérance que l'on mît à creuser dans ces schistes, on ne put en sortir.

» Un quatrième sondage à Samer, au sud des précédents, pénétra dans le gédinnien, étage qui partout, depuis les environs d'Aix-la-Chapelle jusqu'à ceux de Bristol, en Angleterre, constitue une bande régulière au sud du bassin houiller. On était donc certainement en dehors de la zone houillère.

» Un cinquième sondage au nord, près du Waast, rencontra le dévonien supérieur après avoir traversé sur 112^m les schistes que l'on prenait pour houiller inférieur. La pensée vint alors que ces derniers schistes pourraient bien être siluriens. C'était un fait qui ne pouvait pas être prévu, car jusqu'alors le silurien n'était pas connu sur le bord sud du bassin houiller à l'ouest de Charleroy.

» Pendant que se faisaient les sondages de la Liane, on découvrait à Douvres, en Angleterre, un magnifique bassin houiller.

» Après quelques années d'hésitation, plusieurs Sociétés se mirent à chercher, en France, le prolongement du bassin de Douvres. Les idées théoriques qui les guidaient n'étaient pas les miennes. J'estimais que le grand plateau silurique du Brabant s'étend sous la Flandre jusqu'aux confins du Boulonnais. Cependant je ne regardais pas la découverte de la houille en Flandre comme impossible, mais je croyais que, si ce bassin houiller, bien problématique, existait, il devait être complètement indépendant du bassin houiller franco-belge.

» Onze sondages furent entrepris en Flandre, dans le département du Nord et dans la partie voisine du Pas-de-Calais. Quatre seuls atteignirent les terrains primaires et tombèrent, comme je l'avais prévu, dans le silurien. Devant leur résultat négatif, les autres furent abandonnés.

» On en revint à se laisser guider par l'hypothèse que j'avais émise peu après la découverte de la houille à Douvres.

» Je disais alors que la houille de Douvres appartient très probablement au grand bassin franco-belge, et que les couches de ce bassin doivent subir, à l'ouest de Ferques, un décrochement qui les reporte vers le nord; j'estimais que le centre du bassin devait aller passer entre Vissant et Calais.

» Un sondage fait à Strouane, sur le flanc ouest du cap Blanc-Nez, me donna complètement raison, en recoupant trois couches de houille avec toit et mur bien caractérisé.

» Mais un peu plus bas le sondage rencontra le schiste dévonien.

» Néanmoins, la nouvelle de la découverte du terrain houiller se

répandit rapidement et les sondages se multiplièrent autour de Wissant. Tous rencontrèrent le calcaire carbonifère, les schistes dévoniens, ou même le silurien. On acquit la preuve que le terrain houiller de Wissant n'est qu'un lambeau, probablement transporté, ou que, s'il se prolonge en profondeur, il est recouvert par des lambeaux de poussée de terrains plus anciens, dont l'épaisseur et la disposition sont complètement inconnues. On a dû en conclure qu'il ne se trouve probablement pas dans des conditions telles que l'exploitation en soit rémunératrice.

» Restait un dernier problème géologique à résoudre. On sait que le bas Boulonnais est essentiellement constitué par un dôme anticlinal de terrain jurassique, qui fait saillie au milieu de la grande plaine crétacée du nord. Tous les sondages du Calaisis étaient situés sur la craie, au nord-est des affleurements jurassiques; ceux de la Liane avaient été faits vers la limite sud du bas Boulonnais. Que se passait-il sous le dôme jurassique?

» Il était possible qu'il y eût entre Wissant et Samer une région plissée et contournée comme celle de Ferques, où il restait encore quelque chance de rencontrer la houille. Il était naturel de supposer que, si ce bassin houiller hypothétique existait, il devait correspondre à un synclinal tectonique jurassique. Un sondage fut donc fait dans le synclinal de Wimereux. Il rencontra le silurien à 443^{m} de profondeur.

» Un autre sondage fait à Framzelle, près du Gris-Nez, rencontra le même terrain à 441^{m} de profondeur, après avoir traversé, me dit-on, des schistes rouges dévoniens à Spirifères qui seraient l'extrémité occidentale des lambeaux dévoniens de Wissant.

» On peut donc supposer que le dôme jurassique du Boulonnais correspond, dans sa partie occidentale comme dans sa partie orientale (Liane supérieure), à un plateau silurien et l'on perd tout espoir d'y trouver de la houille.

» Ce massif silurique du Boulonnais est situé dans la même position stratigraphique que la bande silurique du Condros entre le gédinnien qui est au sud et la Grande Faille qui est au nord. Quant à son âge géologique exact, il ne peut pas être fixé, car, à ma connaissance, on n'y a trouvé que quelques graptolites qui n'ont pas été déterminés.

» Les découvertes du Boulonnais ne sont pas les seules qui montrent l'importance du terrain silurique dans la constitution de la crête du Condros sur le territoire du Pas-de-Calais.

» Dans des travaux récents, les ingénieurs des mines de Liévin ont traversé des schistes noirâtres calcarifères dans lesquels M. Ch. Barrois a

reconnu les fossiles caractéristiques du silurique supérieur, étage de Wenloch. On peut supposer que c'est le commencement du massif qui va s'épanouir dans le bas Boulonnais. Ce qui rend cette découverte intéressante, c'est que la houille exploitable se trouve sous ces schistes d'âge silurien. »

M. **Albert Gaudry**, en présentant à l'Académie une Note qu'il vient de publier « Sur les Travaux scientifiques de Victor Lemoine et particulièrement sur ses découvertes à Cernay », s'exprime comme il suit :

« L'Académie a souvent reçu des Communications du savant docteur Lemoine. Il avait trouvé dans la colline de Cernay, auprès de Reims, un gisement du Tertiaire le plus inférieur, où pendant vingt ans il a fait des fouilles qui lui ont fourni les restes de grands oiseaux, de reptiles et de mammifères. Comme les mammifères de Cernay sont les plus anciens qui aient été rencontrés dans notre pays, ils sont d'une importance considérable pour l'étude des origines et des développements des animaux les plus élevés.

» En mourant, Lemoine a légué sa précieuse collection au Muséum d'Histoire naturelle. Sa veuve vient, en outre, de faire donation au Muséum du terrain de Cernay, où nous pourrons continuer les recherches qui ont procuré déjà tant d'objets curieux. Le souvenir du docteur Lemoine devra être conservé avec reconnaissance par les paléontologistes français. »

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Correspondant pour la Section de Médecine et Chirurgie, en remplacement de feu M. *Tholozan*.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 40,

M. Mosso obtient.	28 suffrages,
M. Zambacco.	10 »

Il y a 2 bulletins blancs.

M. **Mosso**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. J. Hordé adresse une Note « Sur un appareil déterminant la position exacte d'un corps étranger dans une partie quelconque du corps ».

(Commissaires : MM. Bouchard, Potain, d'Arsonval.)

M. J.-B. Louvet adresse une Note « Sur la possibilité de diriger les ballons ».

(Renvoi à la Commission des aérostats.)

CORRESPONDANCE.

M. le Ministre de l'Instruction publique invite l'Académie à se faire représenter à la Distribution des prix du Concours général, qui aura lieu le 29 juillet, à midi.

M. A. Milne-Edwards annonce à l'Académie que l'inauguration des nouvelles galeries du Muséum, destinées à l'Anatomie comparée, à la Paléontologie et à l'Anthropologie, aura lieu jeudi 21 juillet, à 3 heures, sous la présidence du Ministre de l'Instruction publique. Au nom des professeurs du Muséum, il invite les Membres de l'Académie à assister à cette cérémonie.

Le Comité formé à Côme pour célébrer le Centenaire de la découverte de la pile par Volta en 1799 invite l'Académie à se faire représenter à la solennité qui aura lieu à Côme, en 1899.

M. E. von Leyden, nommé Correspondant pour la Section de Médecine et Chirurgie, adresse ses remercîments à l'Académie.

GÉOMÉTRIE. — *Sur un théorème de M. Cosserat.* Note de M. **Tzitzéica**, présentée par M. Darboux.

« M. Cosserat a énoncé le théorème suivant :

» *Les plans des cercles des systèmes cycliques déduits d'une congruence cyclique et de Ribaucour ont leurs points de contact avec leurs enveloppes en ligne droite; la droite ainsi déterminée forme une congruence dont les développables correspondent à celles de la congruence primitive et découpent les enveloppes des plans des cercles suivant des réseaux conjugués.*

» Je vais rattacher ce théorème à la proposition suivante, relative au système cyclique le plus général :

» *Considérons une congruence* C *et faisons correspondre à chaque droite* D *de* C *la corde de contact* Δ *de la sphère* S *décrite sur le segment focal de* D *comme diamètre avec son enveloppe. Je dis que, s'il existe sur la droite* Δ *un point* μ *qui décrit une surface dont la normale en* μ *soit parallèle à* D, *la congruence* C *est cyclique.*

» En effet, soient (x, y, z) les coordonnées du point moyen de D, 2ρ sa distance focale. Les conditions du problème s'écrivent

$$(1)\quad \begin{cases} (x_1 - x)\dfrac{\partial x}{\partial u} + (y_1 - y)\dfrac{\partial y}{\partial u} + (z_1 - z)\dfrac{\partial z}{\partial u} + \rho\dfrac{\partial \rho}{\partial u} = 0, \\ (x_1 - x)\dfrac{\partial x}{\partial v} + (y_1 - y)\dfrac{\partial y}{\partial v} + (z_1 - z)\dfrac{\partial z}{\partial v} + \rho\dfrac{\partial \rho}{\partial v} = 0, \end{cases}$$

$$(2)\qquad X\frac{\partial x_1}{\partial u} + Y\frac{\partial y_1}{\partial u} + Z\frac{\partial z_1}{\partial u} = 0, \qquad X\frac{\partial x_1}{\partial v} + Y\frac{\partial y_1}{\partial v} + Z\frac{\partial z_1}{\partial v} = 0,$$

x_1, y_1, z_1 étant les coordonnées de μ, et X, Y, Z les cosinus de D. Décrivons du point μ comme centre une sphère Σ orthogonale à la sphère S. Le rayon de Σ sera déterminé par

$$(x - x_1)^2 + (y - y_1)^2 + (z - z_1)^2 = R^2 + \rho^2,$$

d'où l'on tire

$$(x - x_1)\left(\frac{\partial x}{\partial u} - \frac{\partial x_1}{\partial u}\right) + (y - y_1)\left(\frac{\partial y}{\partial u} - \frac{\partial y_1}{\partial u}\right) + (z - z_1)\left(\frac{\partial z}{\partial u} - \frac{\partial z_1}{\partial u}\right) = R\frac{\partial R}{\partial u} + \rho\frac{\partial \rho}{\partial u},$$

$$(x - x_1)\left(\frac{\partial x}{\partial v} - \frac{\partial x_1}{\partial v}\right) + (y - y_1)\left(\frac{\partial y}{\partial v} - \frac{\partial y_1}{\partial v}\right) + (z - z_1)\left(\frac{\partial z}{\partial v} - \frac{\partial z_1}{\partial v}\right) = R\frac{\partial R}{\partial v} + \rho\frac{\partial \rho}{\partial v},$$

et, en tenant compte de (1),

$$(x - x_1)\frac{\partial x_1}{\partial u} + (y - y_1)\frac{\partial y_1}{\partial u} + (z - z_1)\frac{\partial z_1}{\partial u} + \mathrm{R}\frac{\partial \mathrm{R}}{\partial u} = 0,$$

$$(x - x_1)\frac{\partial x_1}{\partial v} + (y - y_1)\frac{\partial y_1}{\partial v} + (z - z_1)\frac{\partial z_1}{\partial v} + \mathrm{R}\frac{\partial \mathrm{R}}{\partial v} = 0,$$

qui expriment que le point moyen de D se trouve sur la corde de contact de la sphère Σ avec son enveloppe.

» Comme en vertu de (2) D a même direction que cette corde de contact, elles coïncident. La congruence des droites D est donc définie comme étant formée par les cordes de contact d'une famille de sphères avec leur enveloppe, les foyers étant conjugués harmoniques par rapport aux points de contact. Un théorème de Ribaucour prouve que la congruence considérée est cyclique.

» Le point μ considéré précédemment est le point de contact du plan du cercle du système cyclique avec son enveloppe. Comme on sait, en général à chaque droite D correspond un seul point μ. Dans le cas où la congruence est en même temps de Ribaucour et cyclique, on a une infinité de systèmes cycliques, et les points de contact des plans avec leurs enveloppes sont visiblement distribués sur la droite Δ. Un calcul simple montre que les développables de la congruence formée par les droites Δ correspondent dans ce cas, et seulement dans ce cas, aux développements de la congruence C. Dans le cas tout à fait particulier où la congruence est de Ribaucour, cyclique et a sa distance focale constante, la droite Δ se confond avec la normale de la surface moyenne de la congruence C. Il en résulte que cette surface moyenne est une surface isothermique. »

MÉCANIQUE. — *Sur l'équilibre d'élasticité d'un bandage pneumatique.* Note de M. L. **Lecornu**, présentée par M. Boussinesq.

« Un bandage pneumatique est constitué essentiellement par un tore annulaire en caoutchouc, revêtu d'une enveloppe en toile qui limite son extensibilité, et soumis : intérieurement, à une pression P_0, de plusieurs atmosphères; extérieurement, à la pression atmosphérique P_1. Les rayons, R_0 et R_1, de la section méridienne sont assez petits par rapport au rayon moyen, a, de la section équatoriale. En laissant de côté, dans une première étude, les effets dus à la présence de la toile, et en supposant

qu'on puisse traiter les rapports $\frac{R_0}{a}$, $\frac{R_1}{a}$ comme des infiniment petits, je suis parvenu aux résultats que je vais indiquer.

» Soit e l'épaisseur $R_1 - R_0$ du bandage. Posons

$$R^2 = \frac{R_0^2 + R_1^2}{2}$$

et

$$\alpha = \frac{1}{3\lambda + 2\mu} \frac{R_0^2 P_0 - R_1^2 P_1}{R_1^2 - R_0^2}, \qquad \beta = \frac{1}{2\mu} \frac{R_0^2 R_1^2 (P_0 - P_1)}{R_1^2 - R_0^2}, \qquad k = \frac{\mu}{\lambda + 2\mu}$$

(λ et μ désignant les coefficients de Lamé). Introduisons en outre les fonctions

$$\Pi = (\rho^2 - R_0^2)(\rho^2 - R_1^2),$$
$$F = \frac{R^4 - \rho^4 - R^2 e^2 - k\Pi}{4R^2\rho^2} - 1,$$
$$f = (1 - k)\frac{\rho^2}{2R^2} + k \log\left(\frac{\rho}{R}\right)$$

(ρ désignant la distance d'un point quelconque M de la masse du bandage au centre de la section méridienne correspondante). Appelons, enfin, ω l'angle d'inclinaison du rayon ρ sur le rayon équatorial. Sous l'action des pressions P_0 et P_1, tous les points s'écartent de l'axe d'une quantité αa. En même temps le rayon ρ éprouve l'accroissement

$$\delta\rho = \alpha + \frac{\beta}{\rho} + \beta \frac{F + f}{2a} \cos\omega,$$

et l'angle ω s'augmente de la quantité

$$\delta\omega = \beta \frac{F - f}{2a} \frac{\sin\omega}{\rho}.$$

Le diamètre horizontal et le diamètre vertical de la section méridienne de rayon ρ éprouvent une égale dilatation proportionnelle : $\alpha + \frac{\beta}{\rho^2}$, indépendante de la première puissance de $\frac{1}{a}$. Mais en raison de la variation $\delta\omega$, la section ne demeure pas exactement circulaire : les éléments matériels subissent, tangentiellement à cette section, un glissement qui est proportionnel à leur distance à l'équateur et qui tend à les rapprocher de l'axe du tore.

» Appelons maintenant P, Q, S les pressions normales qui s'exercent,

en M, respectivement sur la surface du tore, sur le cône engendré par la révolution du rayon ρ et sur le plan méridien; soit, en outre, T la tension tangentielle éprouvée par le tore. On a

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} P &= (3\lambda + 2\mu)\alpha - 2\mu\frac{\beta}{\rho^2} - \frac{2\mu\beta}{4a}\frac{1-k}{R^2}\frac{\Pi}{\rho^3}\cos\omega,\\ Q &= (3\lambda + 2\mu)\alpha + 2\mu\frac{\beta}{\rho^2} + \frac{2\mu\beta}{4a}\frac{1-k}{R^2}\frac{\Pi}{\rho^3}\cos\omega\\ &\qquad - \frac{2\mu\beta}{a}\frac{\cos\omega}{\rho} - \frac{2\mu\beta}{a}\frac{1-k}{R^2}\frac{\rho^2-R^2}{\rho}\cos\omega,\\ S &= (3\lambda + 2\mu)\alpha + 2\mu\frac{\beta\cos\omega}{a\rho} + \frac{2\mu\beta}{a}\frac{1-2k}{R^2}\frac{\rho^2-R^2}{\rho}\cos\omega,\\ T &= -\frac{2\mu\beta}{4a}\frac{1-k}{R^2}\frac{\Pi}{\rho^3}\sin\omega. \end{aligned}\right.$$

» Il est aisé d'établir que ces tensions, si elles étaient connues exactement, devraient vérifier *rigoureusement* les équations

$$(2)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{1}{\rho}\frac{dQ}{d\omega} + \frac{(S-Q)\sin\omega}{a+\rho\cos\omega} + \frac{dT}{d\rho} + \frac{2T}{\rho} + \frac{T\cos\omega}{a+\rho\cos\omega} = 0,\\ &\frac{Q}{\rho} + \frac{S\cos\omega}{a+\rho\cos\omega} = \frac{dP}{d\rho} + \frac{P}{\rho} + \frac{P\cos\omega}{a+\rho\cos\omega} + \frac{1}{\rho}\frac{dT}{d\omega} - \frac{T\sin\omega}{a+\rho\cos\omega}. \end{aligned}\right.$$

» Ici, la vérification a lieu pourvu qu'on continue à négliger les puissances de $\frac{1}{a}$ supérieures à la première.

» Quand a augmente indéfiniment, on retrouve à la limite, comme cela devait être, les conditions classiques de l'équilibre d'un cylindre creux. D'autre part, quand, laissant a fixe, on fait tendre l'épaisseur e vers zéro, on obtient à la limite les formules simples

$$(3)\quad \left\{\begin{aligned} P &= (3\lambda + 2\mu)\alpha - \frac{2\mu\beta}{\rho^2},\\ Q &= (3\lambda + 2\mu)\alpha + \frac{2\mu\beta}{\rho^2} - \frac{2\mu\beta\cos\omega}{a\rho},\\ S &= (3\lambda + 2\mu)\alpha + \frac{2\mu\beta\cos\omega}{a\rho},\\ T &= 0. \end{aligned}\right.$$

» On peut déduire de là que, pour un bandage mince, la déchirure tend à se produire suivant la petite circonférence équatoriale et que l'effort correspondant augmente avec le rapport $\frac{R}{a}$.

» Les formules (3) ne concordent pas complètement avec celles qu'on obtient en supposant, dans les équations (2), T nul et P indépendant de ω. Car une intégration rigoureuse donne pour S, dans ces conditions, une valeur constante sur toute la surface du tore limite. Mais la contradiction n'est qu'apparente. En effet, S ne figure, aux équations (2), que dans des termes affectés du facteur $\frac{1}{a+\rho\cos\omega}$. Si donc on voulait en tirer une valeur de S exacte jusqu'aux termes de l'ordre $\frac{R}{a}$ inclus, il faudrait connaître P et T avec une approximation poussée jusqu'aux termes de l'ordre $\frac{R^2}{a^2}$. La conclusion est que, dans ce problème, on ne peut faire abstraction des efforts tangentiels dus aux glissements intérieurs, et cela, quelle que soit la minceur du bandage. »

ÉLECTRICITÉ. — *Télégraphie sans fil et collisions en mer.* Note de M. ÉDOUARD BRANLY.

« A l'occasion de l'ouverture, dans la dernière séance, du pli cacheté de MM. *Berget* et *Decombe*, il me paraît opportun de présenter quelques remarques qui s'appuient sur mes recherches relatives aux enveloppes métalliques.

» I. Deux navires suivant des routes voisines, il est urgent qu'ils soient prévenus lorsque leur distance est encore de plusieurs kilomètres.

» Jusqu'ici un navire A portant un transmetteur d'onde A_t pouvait avertir de sa présence un navire B muni d'un récepteur B_r, mais il ignorait lui-même la présence du navire B. La réciprocité est indispensable : chacun des navires doit posséder un transmetteur et un ou plusieurs récepteurs ; mais pour conserver aux récepteurs leur sensibilité [1], il faut que A_t ne puisse pas agir sur A_r, ni B_t sur B_r. Avec des transmetteurs puissants et des récepteurs sensibles, comme cela doit être ici, un simple écran métallique plan ne préserverait nullement A_r de A_t, vu la faible distance. Nous savons maintenant qu'un récepteur ne se trouve soustrait à l'influence

---

[1] Un radioconducteur placé à une petite distance d'un transmetteur puissant éprouve une action très vive qui exige un choc énergique pour le retour; de là une grande diminution de sensibilité, et le radioconducteur ne peut plus répondre à l'influence faible d'un transmetteur éloigné.

d'un transmetteur voisin que s'il est *complètement* (¹) enveloppé métalliquement. D'après cela, il est aisé de concevoir un dispositif électrique tel que A_r soit recouvert automatiquement dès que le courant qui fait fonctionner A_t se ferme et se découvre aussitôt que A_t s'arrête. A_r garde ainsi toute sa sensibilité pour les actions faibles et n'est impressionné que par B_t. De la même façon, B_r n'obéira pas à B_t, mais seulement à A_t. En opérant par intermittences suffisamment prolongées et en variant ces intermittences, les navires en présence seront respectivement avertis et, à la rigueur, cela pourra suffire.

» N'oublions pas qu'il faut entendre par récepteur non seulement le radioconducteur, mais son circuit tout entier. A cause de l'emploi nécessaire de la tige verticale et du conducteur au sol, l'enveloppement de l'ensemble par une cage en métal continu ou en fine toile métallique est impossible, mais l'enveloppement des pièces principales suffira si l'on produit par le mouvement de la cage un déclenchement qui fait sortir momentanément du circuit la tige et le conducteur au sol.

» II. Il serait utile que les directions de marche et les variations de distance fussent approximativement reconnues.

» En ce qui concerne les indications de direction, si les radioconducteurs étaient assez sensibles pour être impressionnés à très grande distance sans leurs annexes (longues tiges collectrices et conducteurs au sol), on en placerait un dans une cage métallique ouverte seulement sur une face et mobile sur un support tournant, l'orientation de l'ouverture au moment où la sonnerie se fait entendre renseignerait *à peu près* sur la direction d'où viennent les ondes (il s'agit ici d'actions à grande distance). Cela ne diffère pas essentiellement des réflecteurs dont parlent MM. Berget et Decombe, mais en raison de la nécessité actuelle des annexes, le problème reste sans solution.

» La question de la distance semble plus abordable. En premier lieu, une seule étincelle du transmetteur suffit pour influencer le récepteur à distance moyenne; au contraire, à très grande distance, l'action n'a lieu, par une sorte d'accumulation d'effets, que par un nombre d'étincelles qui croît avec l'éloignement. En second lieu, des expériences analogues à celles des fentes et des ouvertures de ma Note du 4 juillet seraient assurément susceptibles de conduire à l'emploi d'enveloppes qui permettraient, par la comparaison des effets, de juger de l'accroissement ou de la diminution de distance. »

(¹) Séance du 4 juillet 1898; t. CXXVII, p. 44.

PHYSIQUE. — *Sur les rayons cathodiques* (¹). Note de M. **P. Villard**, présentée par M. J. Violle.

« *Émission.* — Lorsqu'on diminue progressivement la pression dans un tube de Crookes, cylindrique par exemple, à cathode plane, large et centrée, l'*afflux cathodique* (²) couvre, au début de son apparition, presque toute la cathode, à peu près uniformément. Si l'on continue à faire le vide, l'espace obscur s'agrandit et l'action répulsive des parois intervient, s'exerçant pendant le trajet de plus en plus long parcouru par l'afflux. La partie extérieure de ce courant gazeux est repoussée vers l'axe, et sa densité périphérique augmente; le cercle d'impact sur la cathode présente alors une région centrale uniforme entourée d'un anneau plus lumineux. La Photographie rend le phénomène très manifeste. A un vide plus avancé les bords intérieurs de l'anneau se rejoignent et l'uniformité se rétablit. Le faisceau cathodique principal est, dans ces conditions, un cylindre plein, ayant pour base le cercle d'afflux et présentant les mêmes particularités que lui. Le nombre de rayons qu'il contient décroît avec la pression, au bénéfice de leur énergie spécifique, et cela très rapidement, dès que l'afflux se réduit à un mince filet, sa section diminuant comme le carré du diamètre. Finalement l'afflux est supprimé et le courant ne passe plus.

» Si la cathode est sphérique concave, l'afflux tendant à arriver normalement à sa surface abandonne la région centrale presque complètement; attiré par le bord saillant de l'électrode et repoussé par les parois, il couvre seulement un anneau d'autant plus délié que la concavité est plus prononcée, et qui se resserre quand la pression diminue. Introduisant une électrode auxiliaire dans un trou percé au centre de la cathode, on fait à volonté varier le diamètre de l'anneau.

» Le faisceau cathodique est alors un cône creux à parois plus ou moins épaisses. C'est le phénomène observé par M. Swinton. A un degré de vide suffisant, variable, comme je l'ai montré, avec la forme et surtout le diamètre des tubes, le faisceau se réduit à un mince filet. Celui-ci est toujours normal, au point de départ, à la surface d'émission. Ceci se vérifie aisément avec une cathode sphérique décentrée : le faisceau part du point de

(¹) Travail fait au laboratoire de Chimie de l'École Normale supérieure.

(²) *Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 1339; mai 1898.

l'électrode situé sur l'axe du tube, et normalement à celle-ci. De même, avec une cathode courbe au-devant de laquelle, à 15^{mm} environ, on dispose un diaphragme présentant deux ou trois ouvertures qui délimitent autant de courants d'afflux.

» *Propagation.* — Deux faisceaux cathodiques sont sans action mutuelle appréciable.

» Cette question, très controversée, paraît résolue par les expériences suivantes :

» La disposition déjà décrite (*loc. cit.*) d'une cathode plane précédée d'un diaphragme à trous permet d'obtenir, dans un espace protégé contre l'action de la cathode, deux faisceaux étroits parallèles, restant tels sur tout leur trajet. On vérifie de plus que deux courants d'afflux ne se repoussent pas.

» 2° A 0^{m},30 d'une cathode presque ponctuelle est un diaphragme à deux fentes rapprochées. A 0^{m},30 au delà est une lame fluorescente. L'ombre cathodique du système des deux fentes est égale à l'ombre géométrique; et les rayons passant par l'une des ouvertures ne changent pas de direction quand on ferme l'autre.

» 3° Un diaphragme à deux trous est placé à 15^{mm} en avant d'une cathode cylindrique concave. On a ainsi deux faisceaux concourants dont les trajectoires sont rectilignes à partir du diaphragme. Ces faisceaux se croisent sans s'influencer. De même avec cinq cathodes concourantes fixées dans des tubes distincts soudés à une même ampoule. Le champ, très intense près des cathodes, est ainsi presque nul dans l'ampoule qui constitue une sorte de cage de Faraday.

» Il n'y a donc pas lieu de parler d'action mutuelle se produisant lorsque deux faisceaux se pénètrent, ou que les rayons partant d'une cathode rencontrent des normales à une autre cathode en activité. Ces conditions, énoncées par M. Deslandres [1], et M. Goldstein [2], sont en effet réalisées dans la dernière des expériences précédentes. Il n'y a action que si un rayon rencontre des lignes de force, et un obstacle placé entre deux cathodes, se chargeant comme le tube, peut les intercepter.

» L'électrisation des rayons cathodiques, découverte par M. Jean Perrin [3], suffit à expliquer les effets d'attraction et de répulsion observés. Par exemple une électrode, reliée au sol ou même isolée, placée près de la cathode, attire les rayons (et repousse l'afflux). Sa partie intérieure se charge en effet positivement par influence. La même électrode se comporte, loin de la cathode, d'une manière inverse : entourée par le

(1) *Comptes rendus,* t. CXXIV, p. 678.

(2) *Comptes rendus,* t. CXXVI, p. 1199.

(3) *Annales de Chimie et de Physique,* 7e série, t. XI, p. 503.

tube à potentiel très élevé, elle se charge négativement, ce qu'il est aisé de vérifier. De même, en touchant du doigt un tube de Crookes loin de la cathode, la paroi touchée devient cathode et il y a répulsion.

» Soit maintenant un tube à cathode plane centrée, de même diamètre que le tube. Les surfaces équipotentielles sont sensiblement planes et le faisceau est cylindrique. Vient-on à réduire le diamètre de la cathode, les surfaces de niveau se courbent et le faisceau est divergent. Si la cathode présente la forme d'un rectangle allongé, les rayons cathodiques doivent s'étaler en éventail dans un plan perpendiculaire à la plus grande dimension du rectangle, et c'est en effet ce qui a lieu.

» Supposons, au contraire, une cathode sphérique concave : à un vide peu avancé, les rayons émis forment un cône creux ; menons un plan tangent à ce cône, le rayon contenu dans ce plan est repoussé d'une manière prépondérante par la partie de la cathode située du même côté de ce plan que le centre. De cette dissymétrie résulte une déviation du rayon qui tend à devenir parallèle à l'axe du cône. On peut également dire que les projectiles cathodiques, rencontrant obliquement les surfaces de niveau, se comportent comme des corps pesants lancés obliquement de haut en bas. De là cet allongement bien connu du foyer cathodique, d'autant plus marqué que le vide est plus avancé et le champ, par suite plus intense, près de la cathode. Plaçant au-devant de celle-ci un diaphragme à deux trous, on a deux faisceaux concourants, rectilignes à partir du diaphragme, se coupant cependant au delà du centre de courbure de la cathode ; c'est donc surtout au voisinage de celle-ci que se produit l'inflexion des trajectoires, là précisément où le champ a son maximum d'intensité. »

PHYSICO-CHIMIE. — *Sur une substance nouvelle radio-active, contenue dans la pechblende* (1). Note de M. **P. Curie** et de Mme **S. Curie**, présentée par M. Becquerel.

« Certains minéraux contenant de l'uranium et du thorium (pechblende, chalcolite, uranite) sont très actifs au point de vue de l'émission des rayons de Becquerel. Dans un travail antérieur, l'un de nous a montré que

---

(1) Ce travail a été fait à l'École municipale de Physique et Chimie industrielles. Nous remercions tout particulièrement M. Bémont, chef des travaux de Chimie, pour les conseils et l'aide qu'il a bien voulu nous donner.

leur activité est même plus grande que celle de l'uranium et du thorium, et a émis l'opinion que cet effet était dû à quelque autre substance très active renfermée en petite quantité dans ces minéraux (1).

» L'étude des composés de l'uranium et du thorium avait montré, en effet, que la propriété d'émettre des rayons qui rendent l'air conducteur et qui agissent sur les plaques photographiques, est une propriété spécifique de l'uranium et du thorium qui se retrouve dans tous les composés de ces métaux, d'autant plus affaiblie que la proportion du métal actif dans le composé est elle-même plus faible. L'état physique des substances semble avoir une importance tout à fait secondaire. Diverses expériences ont montré que l'état de mélange des substances ne semble agir qu'en faisant varier la proportion des corps actifs et l'absorption produite par les substances inertes. Certaines causes (telles que la présence d'impuretés) qui agissent si puissamment sur la phosphorescence ou la fluorescence sont donc ici tout à fait sans action. Il devient dès lors très probable que si certains minéraux sont plus actifs que l'uranium et le thorium, c'est qu'ils renferment une substance plus active que ces métaux.

» Nous avons cherché à isoler cette substance dans la pechblende, et l'expérience est venue confirmer les prévisions qui précèdent.

» Nos recherches chimiques ont été constamment guidées par le contrôle de l'activité radiante des produits séparés à chaque opération. Chaque produit est placé sur l'un des plateaux d'un condensateur, et la conductibilité acquise par l'air est mesurée à l'aide d'un électromètre et d'un quartz piézoélectrique, comme dans le travail cité ci-dessus. On a ainsi non seulement une indication, mais un nombre qui rend compte de la richesse du produit en substance active.

» La pechblende que nous avons analysée était environ deux fois et demie plus active que l'uranium dans notre appareil à plateaux. Nous l'avons attaquée par les acides, et nous avons traité la liqueur obtenue par l'hydrogène sulfuré. L'uranium et le thorium restent dans la liqueur. Nous avons reconnu les faits suivants :

» Les sulfures précipités contiennent une substance très active en même temps que du plomb, du bismuth, du cuivre, de l'arsenic, de l'antimoine.

» Cette substance est entièrement insoluble dans le sulfure d'ammonium qui la sépare de l'arsenic et de l'antimoine.

» Les sulfures insolubles dans le sulfure d'ammonium étant dissous dans

(1) Mme Sklodowska Curie, *Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 1101.

l'acide azotique, la substance active peut être incomplètement séparée du plomb par l'acide sulfurique. En épuisant le sulfate de plomb par l'acide sulfurique étendu, on parvient à dissoudre en grande partie la substance active entraînée avec le sulfate de plomb.

» La substance active se trouvant en solution avec le bismuth et le cuivre est complètement précipitée par l'ammoniaque, ce qui la sépare du cuivre.

» Finalement le corps actif reste avec le bismuth.

» Nous n'avons encore trouvé aucun procédé exact pour séparer la substance active du bismuth par voie humide. Nous avons cependant effectué des séparations incomplètes basées sur les faits suivants :

» Dans la dissolution des sulfures par l'acide azotique, les portions les plus faciles à dissoudre sont les moins actives.

» Dans la précipitation des sels par l'eau les premières portions précipitées sont de beaucoup les plus actives.

» Nous avions observé qu'en chauffant la pechblende on obtenait par sublimation des produits très actifs. Cette remarque nous a conduits à un procédé de séparation fondé sur la différence de volatilité du sulfure actif et du sulfure de bismuth. On chauffe les sulfures dans le vide dans un tube de verre de Bohême vers 700°. Le sulfure actif se dépose sous forme d'enduit noir dans les régions du tube qui sont à 250°-300°, tandis que le sulfure de bismuth reste dans les parties plus chaudes.

» En effectuant ces diverses opérations, on obtient des produits de plus en plus actifs. Finalement nous avons obtenu une substance dont l'activité est environ 400 fois plus grande que celle de l'uranium.

» Nous avons recherché, parmi les corps actuellement connus, s'il en est d'actifs. Nous avons examiné des composés de presque tous les corps simples; grâce à la grande obligeance de plusieurs chimistes, nous avons eu des échantillons des substances les plus rares. L'uranium et le thorium sont seuls franchement actifs, le tantale l'est peut-être très faiblement.

» Nous croyons donc que la substance que nous avons retirée de la pechblende contient un métal non encore signalé, voisin du bismuth par ses propriétés analytiques. Si l'existence de ce nouveau métal se confirme, nous proposons de l'appeler *polonium*, du nom du pays d'origine de l'un de nous.

» M. Demarçay a bien voulu examiner le spectre du corps que nous étudions. Il n'a pu y distinguer aucune raie caractéristique en dehors de celles dues aux impuretés. Ce fait n'est pas favorable à l'idée de l'existence d'un

nouveau métal. Cependant, M. Demarçay nous a fait remarquer que l'uranium, le thorium et le tantale offrent des spectres particuliers, formés de lignes innombrables, très fines, difficiles à apercevoir [1].

» Qu'il nous soit permis de remarquer que si l'existence d'un nouveau corps simple se confirme, cette découverte sera uniquement due au nouveau procédé d'investigation que nous fournissent les rayons de Becquerel. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Décomposition des phosphates monobarytique et monocalcique par l'eau à* 100°. Note de M. **Georges Viard**, présentée par M. Troost.

« On sait que les phosphates monobasiques alcalino-terreux se décomposent partiellement en présence de l'eau en phosphate bibasique qui se dépose et acide phosphorique qui reste dissous en même temps que le phosphate monobasique non décomposé. M. Joly, à qui l'on doit la connaissance de ces faits (*Comptes rendus,* 1883 et 1884), ayant montré avec M. Sorel, dans un travail plus récent (*Comptes rendus,* 1894), que le phosphate bicalcique se décompose, à son tour, en présence de l'eau bouillante, il y avait lieu de se demander si la décomposition des phosphates monobasiques précédents se fait par l'eau à 100° comme par l'eau froide, aux valeurs numériques près, ou si, au contraire, elle éprouve une transformation profonde, donnant lieu à un précipité plus basique que le phosphate bimétallique. Tel est le but du présent travail, entrepris sur le conseil de ce maître regretté.

» Pour faire réagir des poids donnés d'eau et de phosphate, on peut les enfermer dans un tube scellé que l'on maintient dans l'eau bouillante; on peut aussi, plus simplement, les placer dans un flacon dont le bouchon livre passage à un long tube vertical qui sert de réfrigérant; l'expérience montre qu'avec un tube d'environ 80^{cm}, la perte par évaporation est insignifiante, même en maintenant le flacon dans l'eau bouillante pendant cinq heures, durée plus que suffisante pour arriver à l'état d'équilibre. L'opération terminée, on sépare rapidement, par filtration, la liqueur chaude du précipité cristallin qui y a pris naissance; on dose, dans la liqueur filtrée, l'acide phosphorique et la base alcalino-terreuse, et l'on fait, en outre, l'analyse du précipité.

» Les résultats sont donnés par les Tableaux suivants, dans lesquels P représente le

---

[1] La singularité de ces trois spectres est signalée dans la belle publication de M. Demarçay : *Spectres électriques,* 1895.

poids en grammes de phosphate monobasique réagissant sur 100gr d'eau; R le rapport de l'acide phosphorique total à l'acide phosphorique combiné; BaO, CaO et P^2O^5 les poids en milligrammes de ces corps contenus dans 1gr de la liqueur, et enfin D la densité de cette liqueur.

Décomposition du phosphate monobarytique $(PO^4)^2 BaH^4$ *à* 100°.

P.	R.	BaO.	P^2O^5.	D.
1	1,21	3,26	3,64	1,003
2,5	1,58	5,47	8,00	1,007
5	1,81	8,27	14,13	1,02
10	2,22	12,70	26,17	1,03
20	2,56	18,33	48,31	1,06
30	2,72	27,90	70,60	1,08
50	2,74	42,36	107,92	1,13
75	2,79	52,93	137,13	1,17
100	2,79	64,10	165,83	1,22

» Le rapport R commence donc par croître rapidement avec le poids de sel pour les faibles concentrations, puis de plus en plus lentement, pour devenir enfin sensiblement constant et égal à 2,8. Quant au précipité, l'analyse montre qu'il est toujours composé uniquement de phosphate bibarytique $(PO^4)^2 H^2 Ba^2$, du moins tant que la solution n'est pas saturée, car, dans ce dernier cas, le précipité de phosphate bibarytique se trouve forcément mélangé de phosphate monobarytique non dissous. C'est ce qui arrive pour P = 100gr.

» En résumé, la décomposition par l'eau à 100° suit donc la même marche que la décomposition par l'eau froide étudiée par M. Joly; les nombres seuls diffèrent : R, qui avait pour limite 2 à 15°, a pour limite 2,8 à 100°.

Décomposition du phosphate monocalcique $(PO^4)^2 CaH^4 + H^2O$ *à* 100°.

P.	R.	CaO.	P^2O^5.	D.
1	1,19	1,63	4,91	1,0016
2	1,43	2,40	8,67	1,003
5	1,74	4,40	19,34	1,01
10	2,02	6,96	35,60	1,03
50	2,34	22,90	136,16	1,14
100	2,34	37,50	222,30	1,24

» Là encore le rapport R de l'acide total à l'acide combiné croît rapidement, d'abord, pour devenir finalement constant et égal à 2,34. Quant au

précipité formé (tant qu'il n'est pas mélangé de phosphate monocalcique non dissous, ce qui arrive pour P = 100) l'analyse montre qu'il est uniquement formé de phosphate bicalcique anhydre $(PO^4)^2H^2Ca^2$. C'est là la différence la plus caractéristique avec la décomposition par l'eau froide, laquelle donne du phosphate bicalcique hydraté $(PO^4)^2H^2Ca^2 + 4H^2O$ soluble dans l'acide acétique, tandis que le phosphate bicalcique anhydre ne l'est pas. Quant à la limite de R, qui était, à froid, 1,5, elle est, à 100°, 2,34.

» Remarquons, en terminant, qu'une fois la composition du précipité connue, on peut déduire du poids de ce précipité la valeur du rapport R. Si l'on désigne, en effet, par P le poids de sel monobasique mis en expérience, par M son poids moléculaire; par p le poids de sel bibasique formé, par m son poids moléculaire, et enfin par q le poids moléculaire de l'acide phosphorique, les poids de cet acide contenus dans les poids P et p sont $P\frac{q}{M}$ et $p\frac{q}{m}$; et, comme la formation du précipité a mis en liberté une quantité d'acide phosphorique égale à celle qu'il contient, on a

$$R = \frac{\frac{P}{M} - \frac{p}{m}}{\frac{P}{M} - 2\frac{p}{m}}.$$

» Cette manière de déterminer R ne saurait d'ailleurs offrir la précision des dosages effectués sur la liqueur filtrée. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le sulfure de magnésium anhydre et cristallisé.* Note de M. **A. Mourlot** [1], présentée par M. H. Moissan.

« Le soufre et le magnésium s'unissent directement vers 600° pour donner un sulfure de formule MgS que l'on connaît sous forme d'une masse grise, poreuse, amorphe et infusible. Un certain nombre de réactions permettent d'obtenir ce composé indirectement : dans ce cas, on obtient une poudre blanche très altérable.

» L'étude que nous poursuivons de l'action d'une haute température et

---

(1) Ce travail a été fait au laboratoire des Hautes Études de M. Moissan, à l'École de Pharmacie.

des réducteurs sur les sulfures nous a amené à obtenir ce corps fondu et cristallisé.

» I. *Préparation du sulfure amorphe.* — Il nous était nécessaire pour entreprendre ces recherches de préparer commodément d'assez grandes quantités de sulfure amorphe; à cet effet après avoir employé, soit la méthode de Fremy ([1]) (*action du sulfure de carbone sur la magnésie au rouge*); soit celle de Reichel ([2]) et de Parkinson ([3]) (*action des vapeurs de soufre entraînées par l'hydrogène sur du magnésium chauffé au rouge*), nous nous sommes arrêté aux deux procédés suivants :

» 1° Nous plaçons la limaille de magnésium mélangée d'une petite quantité de soufre dans une nacelle de charbon disposée dans un tube de porcelaine chauffé au coke dans un fourneau à réverbère; le tube est traversé par un courant continu d'hydrogène sulfuré; la réaction a lieu avec une vive incandescence.

» On obtient ainsi rapidement le sulfure amorphe de couleur blanche, légèrement grisâtre.

» 2° Un deuxième procédé consiste à faire réagir l'hydrogène sulfuré sur le sulfate anhydre ou la magnésie chauffés vers 1200°; toutefois la transformation complète de la magnésie en sulfure est assez lente, comme l'avait indiqué Reichel ([2]). Si l'on opère sur 20^{gr} de sulfate la transformation est complète après quatre à cinq heures de chauffe; il s'est dégagé d'abondantes vapeurs de soufre, du gaz sulfureux et de l'eau.

» Dans ces deux méthodes, on peut se servir pour la préparation de l'hydrogène sulfuré d'un appareil continu. On laisse refroidir dans un courant d'hydrogène.

» Nous avons obtenu à l'analyse, pour le sulfure amorphe :

	I.		II.		
Mg......	43,05	Mg......	43,15	Théorie : Mg......	42,85
S........	56,85	S........	56,80	S........	57,15

» II. *Préparation du sulfure fondu et cristallisé.* — 1° Le sulfure amorphe est placé dans une nacelle de charbon et cette dernière est introduite dans le tube de charbon du four électrique à tube.

» Après six minutes environ de chauffe par un courant de 1000 ampères et de 50 volts, nous obtenons une masse globulaire jaunâtre, à reflets brillants, nettement fondue; cette expérience a été répétée un certain nombre de fois en faisant varier la durée de la chauffe et nous obtenons toujours le même produit.

([1]) Fremy, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXXVIII, p. 324.

([2]) Reichel, *J. f. prak. Ch.*, t. XII, p. 55.

([3]) Parkinson, *Chem. Soc.*, t. XX; p. 127.

» 2° Nous avons cherché en outre à préparer directement au four électrique le sulfure cristallisé en réduisant le sulfate anhydre par le charbon.

» Cette méthode, qui nous a donné de bons résultats pour les sulfures alcalino-terreux, ne nous a fourni dans ce cas qu'une transformation incomplète du sulfate en sulfure; une certaine quantité de sulfate étant amenée à l'état de magnésie.

» 3° Nous avons cherché ensuite à utiliser les phénomènes de double décomposition susceptibles d'avoir lieu entre le chlorure de magnésium et certains sulfures.

» A cet effet, nous mélangeons le sulfure de magnésium en léger excès avec le protosulfure d'étain dans les proportions définies par la formule $MgCl^2 + SnS$, et nous soumettons ce mélange à l'action d'un courant de 1000 ampères et de 50 volts. Il y a dégagement d'abondantes vapeurs de chlorure d'étain et après sept à huit minutes environ, la chauffe étant arrêtée, on trouve de petits globules de sulfure de magnésium fondu qui s'identifie complètement avec celui provenant de la fusion du sulfure amorphe.

» L'analyse du sulfure cristallisé nous a donné :

	I.	II.	Théorie.
Mg.	43,23	43,6	42,85
S.	56,65	56,3	57,15

» *Propriétés.* — Le sulfure de magnésium fondu est formé de gros globules à cassure cristalline présentant souvent des géodes tapissées de cristaux cubiques; on constate deux clivages nettement rectangulaires et ces cristaux n'agissent pas sur la lumière polarisée. Ils sont insolubles et sans action sur l'essence de térébenthine à la température ordinaire; leur densité prise dans ce liquide est 1,85.

» L'hydrogène est sans action sur le sulfure de magnésium cristallisé, à la plus haute température que peut fournir le fourneau à réverbère; le chlore vers 300° réagit avec incandescence en produisant du chlorure de magnésium anhydre ainsi que du chlorure de soufre; le brome et l'iode réagissent au rouge sombre avec formation du bromure et de l'iodure correspondants, mais sans incandescence.

» L'action de l'oxygène est également très vive et se produit, par une légère élévation de température, sans dégagement de gaz sulfureux; les oxydants énergiques, chlorate de potassium, bioxyde de plomb, nitrate de potassium, réagissent également avec incandescence. Avec l'anhydride phosphorique il y a de plus production d'un sulfure de phosphore.

» Le phosphore ne réagit pas sur le sulfure de magnésium cristallisé; la réaction a été faite dans un courant de gaz carbonique; il n'y a aucune trace de réduction

vers 1000°. Le bore et le silicium chauffés avec le sulfure dans un courant d'hydrogène ne réagissent pas au rouge. L'action du carbone a été faite au four électrique; après quinze minutes de chauffe sous l'action d'un courant de 1000 ampères et de 50 volts il n'y a pas eu de réduction.

» Le fer est sans action, au rouge sombre; le sodium, au contraire, réagit, mais sans incandescence.

» La vapeur d'eau réagit directement avec production de magnésie et dégagement d'hydrogène sulfuré; à la température ordinaire le sulfure cristallisé s'attaque très difficilement par l'eau liquide alors que pour le sulfure amorphe la décomposition est immédiate.

» L'acide azotique concentré l'attaque à froid avec formation de soufre; l'acide sulfurique même étendu réagit à la température ordinaire avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

» L'acide fluorhydrique gazeux ainsi que le gaz chlorhydrique réagissent à froid; en chauffant légèrement il y a incandescence et production du fluorure ou chlorure anhydre; l'action des acides bromhydrique et iodhydrique a lieu au rouge naissant avec formation du bromure ou de l'iodure; toutefois il n'y a pas dans ce cas d'incandescence.

» Les chlorures métalloïdiques réagissent sous l'action d'une légère élévation de température sur le sulfure de magnésium cristallisé; avec le trichlorure de phosphore la réaction a lieu avec un grand dégagement de chaleur et production de sulfure de phosphore.

» Avec le chlorure de chromyle la réaction est également très vive; il y a dans ce dernier cas production d'un corps verdâtre, renfermant du chrome et du soufre, dont nous poursuivons l'étude.

» *En résumé :* 1° Nous avons indiqué une préparation facile du sulfure de magnésium anhydre;

» 2° Nous avons obtenu le sulfure de magnésium cristallisé soit par fusion du sulfure amorphe précédent soit par l'action du sulfure d'étain sur le chlorure de magnésium anhydre;

» 3° Enfin de l'étude des propriétés du sulfure de magnésium cristallisé il résulte que ce sulfure, beaucoup moins altérable que le sulfure amorphe, se rapproche du sulfure de baryum cristallisé pour la plupart des réactions. Il s'en distingue notamment par sa complète irréductibilité par le carbone ce qui le place à côté des sulfures stables à haute température. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Échange des halogènes entre eux dans la série aromatique* (¹). Note de M. V. **Thomas**, présentée par M. Friedel.

« Les différentes réactions que donne le chlorure ferrique anhydre dans la série aromatique forment aujourd'hui deux chapitres bien distincts :

» 1° Le chlorure ferrique, grâce sans doute à la formation de composés organométalliques, peut réagir à la façon du chlorure d'aluminium. Lorsque la réaction est terminée, on retrouve, sous sa forme primitive, le chlorure ferrique, qui semble ainsi n'avoir pas pris part à la réaction. Il réagit, comme on dit, par action de présence.

» 2° Le chlorure ferrique peut réagir comme agent de chloruration en se transformant en chlorure ferreux.

» Cela résulte nettement d'expériences que j'ai rapportées dans une récente publication [2]. J'ai montré, en effet, que, par l'action du chlorure ferrique sur le benzène, on pouvait obtenir toute la série des chlorophènes jusqu'au composé C^6Cl^6, et que cette réaction est susceptible de généralisation puisque les dérivés substitués du benzène, comme le toluène, les corps à molécules plus complexes comme le naphtalène donnaient encore naissance à des produits de substitution.

» Les benzènes bromés se chlorent aussi très régulièrement par l'action du chlorure ferrique. C'est ainsi que le bromure de phényle donne naissance au chlorobromophène $C^6H^4Cl_1Br_4$. La chloruration du parabromochlorophène, dont je me propose de commencer l'étude dans cette Note, est une application de la méthode précédente. Cependant, dans cette réaction, le chlorure ferrique joue un rôle nouveau fort intéressant. Il jouit de la propriété d'échanger son chlore contre le brome du bromure organique. C'est là, dans la série grasse, une réaction classique qu'on exécute le plus souvent à l'aide de chlorures métalliques tels que le pentachlorure d'antimoine et de phosphore, le chlorure mercurique, etc.; mais dans la série aromatique de tels échanges sont extrêmement rares [3].

(¹) Travail fait au laboratoire de Chimie appliquée de la Faculté des Sciences de Paris.

(²) *Bulletin Soc. chim.*; 1898.

(³) Je citerai, dans cet ordre d'idées, le déplacement par un courant de chlore de l'iodoaniline $C^6H^4\begin{cases}AzH^2 & (1)\\ I & (4)\end{cases}$.

» Voici comment on peut opérer pour effectuer cette réaction :

» On chauffe ensemble au réfrigérant ascendant 100gr de dibromophène (1.4) avec dix à douze fois son poids de chlorure ferrique anhydre. A peine le bromobenzène est-il arrivé à son point de fusion que le dégagement d'acide chlorhydrique commence. Très faible à cette température, il devient extrêmement abondant dès qu'on l'élève davantage. On continue à chauffer jusqu'à cessation de dégagement gazeux. Si la température a été assez élevée, on voit souvent les parties froides du ballon se tapisser de longues et fines aiguilles qu'on recueille ainsi dans un grand état de pureté. Il suffit, en effet, d'une ou deux cristallisations pour avoir un produit pur. Qu'on observe ou non la formation du produit sublimé, il faut reprendre le résidu par des dissolvants appropriés, tels que benzène, alcool pour pouvoir séparer les produits formés. En employant finalement la sublimation, on obtient de très bons résultats.

» On peut, en partant des proportions mentionnées ci-dessus, séparer les produits bruts en trois portions très inégales, d'ailleurs, au point de vue des quantités obtenues, mais se séparant bien nettement par leur point de fusion :

» 1° Une substance blanche passant facilement de l'état liquide à l'état solide, et réciproquement, à la température ordinaire et fondant par suite approximativement à 20°;

» 2° Des aiguilles fusibles à 120°, se sublimant facilement.

» Ces deux portions sont extrêmement faibles, et je n'ai pu avoir des quantités suffisantes de ces produits pour pouvoir effectuer des analyses complètes. Toutefois, comme ces composés, comme celui du reste formant la troisième portion, prennent naissance par chloruration à l'aide du chlorure ferrique, du chlorobromophène $C^6H^4Cl_1Br_4$, ils doivent représenter différents termes de la série des chlorobromures renfermant 1 atome de brome.

» 3° Une substance cristallisée en longues aiguilles, se sublimant assez facilement et fondant à 228°. Cette substance formant le produit principal de la réaction ne renferme dans sa molécule qu'*un atome de brome*. L'autre atome a été enlevé et remplacé par du chlore.

» Le brome enlevé ne s'élimine pas à l'état d'acide bromhydrique, mais se trouve dans la partie des résidus solubles dans l'eau en combinaison avec le fer à l'état de bromure ou peut-être de chlorobromure. On l'y décèle facilement en le déplaçant par un courant de chlore en présence de chloroforme.

» L'analyse conduit à la formule C^6BrCl^5.

» Le poids moléculaire calculé est de 129,5; la cryoscopie dans le benzène a donné pour cette valeur : 129.

» Le dérivé précédent est donc le dérivé correspondant à l'hexachlorobenzène. Quant au processus de la formation, rien n'est plus simple à expliquer. La réaction se passe en deux temps : 1° phénomène de substitution ; un atome de brome est enlevé et remplacé par un atome de chlore; 2° chloruration d'après la méthode générale du chlorobromure obtenu.

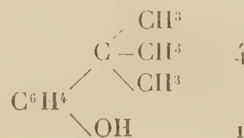
» Un point reste à éclaircir, à savoir si le phénomène de substitution suit ou précède le phénomène de chloruration. Dans le premier cas on pourrait obtenir, en opérant avec des quantités moindres de chlorure ferrique, des chlorobromophènes renfermant 2 atomes de brome, tandis que dans le second cas de tels composés ne sauraient prendre naissance. Enfin, et ce serait là un cas intermédiaire, il pourrait y avoir d'abord chloruration ; le composé ainsi formé échangerait son brome contre du chlore, puis le nouveau chlorobromure se chlorerait à son tour d'après la méthode générale. L'étude des composés intermédiaires, que je n'ai fait que mentionner dans cette Note, me permettra vraisemblablement de déterminer l'ordre dans lequel s'effectuent les différentes opérations. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du brome en présence du bromure d'aluminium sur l'isobutylphénol para. Remarques sur la bromuration des phénols* [1]. Note de M. **F. Bodroux**, présentée par M. Friedel.

« Dans une précédente Communication [2], j'ai étudié l'action d'un excès de brome en présence du bromure d'aluminium sur quelques phénols. J'ai voulu compléter ce travail en essayant la réaction sur un composé possédant une longue chaîne latérale : je me suis adressé à l'isobutylphénol.

» Le corps dont je me suis servi fondait à 98°. Il a été préparé en faisant agir l'alcool isobutylique sur le phénol ordinaire en présence du chlorure de zinc, suivant les indications données par M. Liebmann [3].

» Sa formule de constitution



(1) Travail fait au laboratoire de Chimie de l'Université de Poitiers.

(2) *Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 1282.

(3) *Berichte*, t. XIV, p. 2842.

est bien établie; la chaîne est attachée au noyau aromatique par l'intermédiaire d'un carbone quaternaire.

» J'ai opéré de la manière suivante :

» Dans 120^{gr} de brome froid contenant en solution $1^{gr},2$ d'aluminium, j'ai ajouté, par petites portions, 7^{gr} d'isobutylphénol. La réaction est excessivement vive. Au bout de six heures, le mélange a été versé dans une capsule, et l'excès de brome évaporé dans un courant d'air. Le résidu s'est présenté sous la forme d'une masse grise, solide, imprégnée d'une substance gommeuse qu'un lavage à l'éther froid suffit à enlever. Le produit (22^{gr} environ) recueilli sur un filtre a été séché, puis traité à l'ébullition par le chloroforme où il se dissout. On filtre et, par refroidissement, il se dépose dans le liquide une grande quantité d'aiguilles blanches et soyeuses.

» Le corps ainsi obtenu fond à 225°; à température plus élevée, il se décompose en laissant dégager du brome. Il se dissout facilement à chaud dans la potasse, et, par refroidissement, le sel de potassium cristallise sous forme de fines aiguilles blanches. Leur solution dans un excès d'eau froide donne, avec l'azotate d'argent, un volumineux précipité rosé.

» Le point de fusion et le dosage de brome montrent que le corps obtenu est le pentabromophénol.

» Une autre opération, dont la durée n'a été que de trois heures, m'a donné absolument les mêmes résultats.

» Donc, dans l'action du brome en excès en présence du bromure d'aluminium sur l'isobutylphénol, il y a scission de la molécule. Le produit principal de la réaction est le pentabromophénol, et la faible quantité de matière gommeuse qui imprègne ce corps est, selon toutes probabilités, formée de dérivés bromés de la chaîne latérale.

» Le brome en excès agisssant sur les monophénols en présence du bromure d'aluminium donne des réactions parfaitement nettes, pouvant être rapprochées de celles qui se produisent avec les hydrocarbures d'où dérivent ces corps.

» On pourra donc appliquer aux monophénols les règles établies pour les hydrocarbures [1] et conclure que :

» Dans les monophénols, le brome, agissant en présence du bromure d'aluminium sur le noyau aromatique, effectue toutes les substitutions possibles, en respectant le groupement OH.

» Si une chaîne latérale est attachée au noyau par un groupement

---

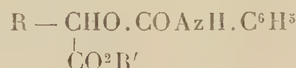
[1] *Action du brome en présence du bromure d'aluminium sur quelques composés organiques* (*Thèses de l'Université de Paris*, mai 1898).

$(CH)'''$ ou $(C)^{IV}$ elle est détruite et un atome de brome prend sa place dans le noyau. La chaîne, au contraire, sera respectée si l'union se fait par l'intermédiaire d'un groupement $(CH^2)''$.

» La bromuration pourra donc, chez certains phénols, servir à déterminer la formule de constitution des chaînes latérales. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur des dicétones du tétrahydro-β-oxazol dérivées des phényluréthanes de quelques oxy-acides.* Note de M. **E. Lambling**, présentée par M. Arm. Gautier.

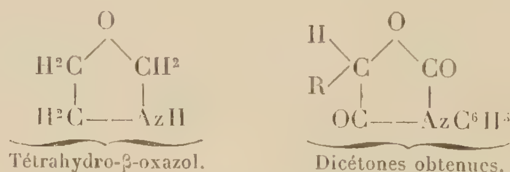
« J'ai montré que, lorsque l'on traite par l'isocyanate de phényle des éthers-alcools du type $R - CH.OH - CO^2R'$, on obtient des phényluréthanes de formule



dont les acides libres s'obtiennent aisément par saponification de l'éther au moyen de la soude, puis décomposition du sel alcalin par un acide [1]. Lorsque l'on fait bouillir ces acides avec de l'eau, ils fournissent par déshydratation des anhydrides internes du type



qui représentent les dicétones du tétrahydro-β-oxazol



» J'ai obtenu ces composés par l'action de l'eau bouillante sur les phényluréthanes des acides lactique, glycolique, phénylglycolique et α-oxy-isobutyrique. Pour la dicétone dérivée de l'acide trichlorolactique, il a fallu partir de la phényluréthane du trichlorolactate d'éthyle.

---

[1] *Comptes rendus*, séance du 4 juillet 1898.

» 1. Dicétone dérivée de la phénpluréthane de l'acide lactique, $CH^3.CHO.COAz.C^6H^5.$



CO

— Aiguilles microscopiques, fusibles à 141°, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool et l'éther, insolubles à froid dans une dissolution concentrée de carbonate de soude. A chaud, le corps se dissout en régénérant, sous la forme du sel de soude, la phénpluréthane de l'acide lactique. *Trouvé :* C, 62,57; H, 4,80; Az, 7,45. *Calculé :* C, 62,82; H, 4,71; Az, 7,32 pour 100. Un essai cryoscopique, avec l'acide acétique glacial comme solvant, a donné comme poids moléculaire : 193. *Calculé :* 191.

» J'avais en mains cet anhydride, et les quatre autres dont la description va suivre, lorsque j'ai eu connaissance du récent travail de M. Morris W. Travers, qui a isolé le même composé en soumettant à la sublimation le produit brut résultant de l'action de l'isocyanate de phényle sur l'acide lactique. En dissolvant ce corps à chaud, dans l'ammoniaque aqueuse, et précipitant par l'acide chlorhydrique, ce chimiste a obtenu un acide qu'il représente par le schéma



$C^6H^5.Az\begin{cases}CO^2H\\ CO-CHOH-CH^3\end{cases}$. Mais cette formule est en contradiction avec la suite très régulière des réactions qui m'ont conduit de la phénpluréthane de l'éther à celle du sel de soude, puis à celle de l'acide libre et enfin à l'anhydride.

» 2. Dicétone dérivée de la phénpluréthane de l'éther trichlorolactique,

$$CHCl^2-CHO.COAz.C^6H^5.$$
$$CO$$

— La phénpluréthane de l'éther trichlorolactique, traitée par la soude aqueuse à 10 pour 100 environ, s'échauffe et se transforme rapidement en un corps qui cristallise de l'alcool bouillant en un feutrage de fines aiguilles fusibles à 202°. *Trouvé :* C, 46,27; H, 2,00; Az, 5,44; Cl, 27,03. *Calculé :* C, 46,15; H, 2,69; Az, 5,38; Cl, 27,31. Un essai cryoscopique, avec la benzine comme solvant, a donné comme poids moléculaire : 242. *Calculé :* 260. En solution benzénique, ce corps ne manifeste aucune tendance à s'ajouter du brome.

» Dans le but de contrôler la formule de cet anhydride, j'ai étudié l'action de la soude aqueuse sur la phénpluréthane du nitrile trichlorolactique en solution dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Il se précipite, à la limite de séparation des deux liquides, des aiguilles microscopiques, fusibles à 150°, et répondant à la formule $CHCl^2-CHO.COAzH.C^6H^5.$



CAz

Trouvé : C, 46,61; H, 2,37; Az, 10,83; Cl, 27,91. *Calculé :* C, 46,33; H, 3,08; Az, 10,81; Cl, 27,41. Un essai cryoscopique, avec la benzine comme solvant, a donné comme poids moléculaire : *Trouvé :* 253. *Calculé :* 259.

» Les acides sulfurique et chlorhydrique chauds saponifient ce composé, mais avec formation directe de l'anhydride, fusible à 202°, que l'on a décrit plus haut. On peut aussi passer directement de la phénpluréthane du nitrile trichlorolactique au même anhydride en chauffant cette phénpluréthane, en tube scellé, avec de l'acide chlorhydrique concentré ou en la faisant bouillir avec une solution de carbonate de sodium.

» La solution aqueuse de soude ayant agi sur la solution éthérée de la phényluréthane du nitrile trichlorolactique, fournit, par l'action d'un acide, un précipité d'aiguilles fusibles à 116°, et présentant la composition et les propriétés de la *dichloracétanilide* $CHCl^2 - COAzH.C^6H^5$.

» 3. Dicétone dérivée de la phényluréthane de l'acide glycolique $CH^2O.CO.Az.C^6H^5$.
CO



— Aiguilles fusibles à 121°, insolubles à froid dans la solution concentrée de carbonate de sodium, mais solubles à l'ébullition avec reproduction de la phényluréthane de l'acide glycolique. *Trouvé :* C, 60,54; H, 4,19; Az, 7,26. *Calculé :* C, 61,02; H, 3,95; Az, 7,18.

» 4. Dicétone dérivée de la phényluréthane de l'acide phénylglycolique,

$$C^6H^6.CHO.COAz.C^6H^5.$$



CO



— Aiguilles fusibles à 122°, se comportant, vis-à-vis de la solution de carbonate de sodium, comme la dicétone précédente. *Trouvé :* C, 70,59; H, 4,72; Az, 5,55. *Calculé :* C, 71,15; H, 4,35; Az, 5,53.

» 5. Dicétone dérivée de la phénylurétane de l'acide α-oxyisobutyrique,

$$(CH^3)^2CO.COAz.C^6H^5.$$



CO



— Tablettes quadrangulaires, microscopiques, fusibles à 118°-119°, régénérant l'acide correspondant sous l'action de la solution bouillante de carbonate de sodium.

» J'ai cherché ce que devenait la réaction précédente avec un corps du type

$$R - \underset{CH^2 - CO^2R'}{CHO}.COAzH.C^6H^5 \quad \text{ou bien} \quad C^6H^4\begin{cases} O.COAzH.C^6H^5 & (1) \\ CO^2R & (2) \end{cases},$$

dans lesquels la chaîne fermée produite par la déshydratation serait à six sommets. Mais, d'une part, avec la phényluréthane de l'éther β-oxybutyrique que j'ai décrite précédemment, je ne suis encore arrivé à aucun résultat net, et, d'autre part, avec la phényluréthane du salicylate de méthyle, je n'ai pas pu obtenir, par saponification, la phényluréthane de l'acide, mais seulement de la salicylanilide.

» Je me propose d'étendre l'étude de cette réaction aux phényluréthanes d'autres éthers-alcools, tels que le malate, le tartrate et le citrate d'éthyle, et de rechercher aussi ce que devient le phénomène avec des dérivés sulfonés. On conçoit que cette réaction puisse être étendue encore dans d'autres directions. »

CHIMIE AGRICOLE. — *Sur le dosage de l'acide phosphorique.* Note de M. Léo Vignon.

« Dans une Communication insérée aux *Comptes rendus* du 23 mai 1898, j'ai proposé une marche spéciale pour doser séparément, dans un superphosphate, l'acide phosphorique soluble à l'eau et l'acide phosphorique soluble au citrate : l'acide phosphorique soluble dans l'eau serait dosé directement; l'acide phosphorique soluble à l'eau et au citrate, dosés ensemble, l'acide phosphorique soluble dans le citrate étant déterminé par différence.

» M. Lasne (*Comptes rendus,* 4 juillet 1898) prouve que l'acide phosphorique soluble dans le citrate peut être dosé directement avec beaucoup d'exactitude, même s'il est en petite quantité.

» Je suis d'accord avec lui sur ce point, que du reste je n'avais pas cherché à contester; mais je maintiens, pour l'avoir constaté dans quelques cas, qu'il *peut* exister des différences dans la *vitesse* de précipitation *intégrale* de l'acide phosphorique, suivant que cet acide est en quantités relatives plus ou moins considérables.

» C'est dans le but d'éviter des erreurs pouvant être dues à cette cause, c'est pour accélérer les analyses que les laboratoires agricoles ont à exécuter parfois rapidement et en grandes quantités, que j'ai proposé une modification à la marche usuelle.

» Le dosage par différence n'est du reste pas plus compliqué que le dosage direct, et il offre des avantages au point de vue de la rapidité de la précipitation et de l'exactitude des pesées qui portent sur des poids de précipités plus forts. »

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur l'existence, dans l'orge germée, d'un ferment soluble agissant sur la pectine.* Note de MM. Em. Bourquelot et H. Hérissey.

« Des expériences, dont le détail a été publié récemment (1), nous ayant fait envisager les produits pectiques comme ayant une certaine analogie

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie* [6], t. VII, p. 473; 1898.

avec les matières amylacées, nous avons été amenés à rechercher s'il n'existait pas un ferment soluble capable d'agir sur la pectine.

» La pectine sur laquelle ont porté nos essais avait été obtenue par digestion dans l'eau à 110° (autoclave) de poudre de gentiane épuisée préalablement par l'alcool à 80° bouillant [1]. Cette pectine a été traitée par des solutions de différents ferments. La solution de diastase de l'orge germée, seule parmi ces solutions, a agi sur la pectine, et cela dans des conditions qu'il convient de préciser.

» La diastase a été préparée avec une orge germée desséchée à une température comprise entre 30° et 35°. Cette orge a été passée au moulin, puis mise à macérer pendant douze heures dans de l'eau chloroformée; après quoi, on a exprimé, laissé déposer, décanté, filtré et précipité par l'alcool. Le précipité, recueilli sur un filtre, a été lavé rapidement à l'alcool, puis à l'éther et finalement desséché dans le vide.

» L'action de cette diastase se trouvant ralentie par la faible acidité que présentait la pectine, nous avons, dans certains essais, ajouté aux mélanges de petites quantités de carbonate de chaux précipité, ainsi qu'on le verra ci-dessous.

Solutions employées :

1. Solution de pectine à 2 pour 100.
2. » de diastase à 1 pour 100.

Expériences :

N° 1.	Solution de pectine	15^{cc}
	» de diastase préalablement portée à l'ébullition	15^{cc}
N° 2.	Solution de pectine	15^{cc}
	» de diastase non chauffée	15^{cc}
N° 3.	Solution de pectine	15^{cc}
	» de diastase non chauffée	15^{cc}
	Carbonate de chaux précipité	0^{gr},05

» Ces trois mélanges ont été abandonnés pendant quarante-deux heures à la température du laboratoire. Toutefois, ils ont été portés, sitôt après leur préparation, et, dans la suite, à quatre reprises différentes, à la température de 50°, dans le but d'empêcher tout développement de microrganismes.

» Deux essais ont été faits, en premier lieu, sur chacun de ces mélanges : d'une part, on a précipité 20^{cc} de liquide avec 40^{cc} d'alcool à 95°; d'autre part, à 5^{cc} de liquide on a ajouté 5^{cc} de suc de carotte récemment

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie* [6], t. VII, p. 477; 1898.

préparé (solution de pectase) et, pour les n°s 1 et 2, 0^{gr},05 de carbonate de chaux, de façon à neutraliser la petite quantité d'acide qui eût pu empêcher la pectase d'agir.

» L'alcool a donné un précipité avec les trois mélanges; mais tandis que ce précipité était abondant et nettement gélatineux avec le n° 1, il était à peine gélatineux avec le n° 2 et, avec le n° 3, il était très faible et pulvérulent.

» Quant au suc de carotte, il a donné les résultats suivants : avec le liquide n° 1, coagulation complète en une heure et demie; avec le n° 2, au bout de sept heures seulement, un commencement d'épaississement qui s'est un peu accentué par la suite, mais sans formation de coagulum; enfin avec le liquide n° 3, ni coagulation, ni épaississement.

» Il se trouvait ainsi démontré que notre diastase agit sur la pectine; les essais suivants établissent qu'elle agit en donnant naissance à des matières réductrices.

» Les mélanges additionnés d'alcool 1, 2 et 3 ont été jetés sur un filtre; les précipités ou coagulum ont été lavés à l'alcool; les liquides alcooliques ont été évaporés jusqu'à élimination de l'alcool; après quoi chacun des liquides résiduels a été essayé à la liqueur cupro-potassique. Voici les résultats de ces essais :

Pour le n° 1........	Pas de réduction.	
Pour le n° 2........	Réduction correspondant à	11^{mg} de glucose.
Pour le n° 3........	Réduction correspondant à	36^{mg} de glucose.

» Restait à savoir à quel ferment soluble il convenait de rapporter l'action observée.

» On sait que le produit obtenu en précipitant par l'alcool l'orge germée non touraillée, possède, comme propriété principale, la propriété de saccharifier l'amidon, ce qui indique simplement qu'il est composé en grande partie d'amylase. Mais ce même précipité hydrolyse le tréhalose; il renferme donc aussi de la tréhalase, de sorte qu'il était impossible de dire, en s'appuyant sur les expériences précédentes, si l'action observée était imputable à l'amylase, ou à la tréhalase, ou à tout autre ferment soluble non encore signalé dans l'orge germée.

» C'est pour essayer d'apporter un peu de clarté dans cette question que nous avons soumis la pectine, d'une part à l'action de la salive qui est une solution d'amylase très active et, d'autre part, à l'action du liquide d'*Aspergillus* qui renferme aussi de l'amylase et, en outre, de la tréhalase et d'autres ferments solubles.

» Les expériences ont été faites comme celles que nous avons relatées plus haut; mais les résultats en ont été négatifs : ni la salive, ni le liquide d'*Aspergillus* n'ont agi sur la pectine.

» On peut donc considérer, sinon comme un fait démontré (une démonstration absolue étant impossible en l'état actuel de nos connaissances sur les ferments solubles), du moins comme une hypothèse très soutenable, que l'orge germée renferme, à côté de l'amylase et de la tréhalase, un ferment soluble spécial agissant sur la pectine de la gentiane. »

ZOOLOGIE. — *Sur l'origine du polypide des Bryozoaires ectoproctes marins* ([1]). Note de M. **Louis Calvet**, présentée par M. A. Milne-Edwards.

« L'origine du polypide des Bryozoaires a été l'objet de nombreuses publications, et toutes les opinions me paraissent avoir été émises à cet égard. Cependant, depuis les travaux de Seeliger, de Prouho et de Dareuport, il est généralement admis que le polypide des Bryozoaires ectoproctes marins provient d'une invagination des couches ectodermique et mésodermique, constituant les parois zoœciales. L'endoderme n'aurait qu'une existence passagère, ne survivant, dans aucun cas, à la dégénérescence du polypide de l'oozoïde. L'ectoderme et le mésoderme seraient les seuls feuillets embryonnaires se transmettant aux différents membres de la colonie; enfin « l'ectoderme conserverait la propriété de former, à toutes » les époques de sa vie, le feuillet intestinal, reproduisant ainsi les éléments » histologiques qui appartiennent à l'endoderme ([2]) ».

» Sans vouloir m'élever contre une semblable atteinte portée à l'intégrité de la théorie des trois feuillets germinatifs, je crois devoir présenter, toutefois, quelques objections à cette manière de voir. Elles seront limitées, d'ailleurs, au cadre des observations que j'ai faites sur plusieurs espèces de Bryozoaires chéilostomes et cténostomes.

» Et d'abord, le rudiment du polypide est-il, au moins dans tous les cas, le résultat d'une invagination des couches ectodermique et mésodermique pariétales?

» Pour répondre à cette question, j'examinerai successivement quelle

([1]) Travail de la station zoologique de Cette.

([2]) H. Prouho, *Contrib. hist. Bryozoaires* (*Arch. Zool. exp.*, 2e série, t. X, p. 634; 1892).

est l'origine du polypide : 1° dans l'oozoïde, 2° dans le blastozoïde jeune ou terminal, 3° dans le blastozoïde adulte, pour le polypide régénéré.

» I. A l'exception des recherches de Prouho sur la larve de *Flustrella hispida*, on trouve peu d'indications complètes sur l'origine du polypide de l'oozoïde. Barrois et Ostroumoff sont d'accord pour reconnaître que le polypide-rudiment se présente sous forme d'une vésicule à double paroi, dont l'interne provient de l'invagination de la calotte; les observations manquent de précision sur l'origine de la paroi externe.

» J'ai suivi les processus de formation du polypide dans l'oozoïde de trois espèces de *Bugula* (*B. avicularia* L., *B. flabellata* Th., *B. neritina* L.). Dans ces trois espèces, le polypide est produit par l'invagination du double épaississement aboral de la larve ([1]). La calotte ou épaississement externe, d'origine ectodermique, forme la couche interne du rudiment, tandis que l'épaississement interne, d'origine mésodermique, en forme la couche externe. La disparition, par histolyse, de l'organe nerveux central produit, dans le fond de la cavité de la vésicule-rudiment, un vide que les éléments endodermiques voisins viennent combler; la paroi interne de l'ébauche du polypide se trouve ainsi complétée, et ce n'est que plus tard que la paroi externe devient continue par multiplication de ses éléments constitutifs. Le polypide se trouve donc formé par une couche cellulaire externe, mésodermique, et par une couche cellulaire interne, d'origine ectodermique sur les parois latérales de la vésicule-rudiment, mais d'origine endodermique sur le fond de la cavité. Je ferai simplement remarquer que c'est aux dépens de cette dernière partie que, par étranglement, se forme le cæcum intestinal.

» II. Les diverses opinions émises sur l'origine du polypide dans les blastozoïdes sont de deux ordres. Elles portent, soit sur la forme évolutive initiale sous laquelle se présente le polypide-rudiment, soit sur l'origine même des tissus entrant dans sa constitution.

» Mes observations se rapportent à trente-deux espèces appartenant aux genres *Bugula, Caberea, Serupocellaria, Catenaria, Flustra, Membranipora, Cellaria, Cribilina, Microporella, Lepralia, Umbonula, Schizoporella, Chorizopora, Smittia* et *Cellepora,* parmi les Chéilostomes, et aux genres *Amathia, Cylindrœcium, Mimosella* et *Vesicularia* parmi les Cténostomes.

» Dans ces différentes espèces, le bourgeon-polypide se forme toujours aux dépens d'éléments mésenchymateux renfermés dans la cavité zoœciale, et provenant de la prolifération de la couche épithéliale ectodermique, de l'endocyste des auteurs. Ces éléments deviennent arrondis en perdant leurs prolongements, et se groupent de manière à constituer un petit massif cellulaire dans lequel se creuse de très bonne heure une cavité; le groupement continue, et ce n'est que progressivement que l'on voit se différencier les deux couches cellulaires classiques aux dépens desquelles s'effectuera le développement complet du polypide. Ce mode de formation est constant. Contrairement aux observations de Seeliger pour *Bugula avicularia* L., et de Darenport pour *Lepralia Pallasiana* Moll, le polypide ne fait jamais son apparition sous forme d'une

---

([1]) L. Calvet, *Comptes rendus*, 4 juillet 1898.

invagination de l'endocyste, autour duquel les éléments mésenchymateux se disposeraient en une couche épithéliale. Dans toutes les espèces que j'ai observées, hormis *Bugula neritina,* le bourgeon provient d'une prolifération de l'ecdoterme au niveau de la paroi interzoœciale, séparant la zoœcie terminale de la zoœcie sub-terminale ou du stolon. Dans *Bugula neritina,* la cloison interzoœciale n'apparaît qu'après la formation du bourgeon, et ce dernier provient dans ce cas de la prolifération de l'endocyste de la paroi dorsale.

» III. Quant à l'origine du polypide régénéré dans les blastozoïdes adultes, Joliet a établi, le premier, que le polypide ne se forme pas aux dépens du corps brun, mais qu'il tire son origine du tissu funiculaire (son endosarque) entourant le corps brun. Haddon a combattu l'opinion de Joliet et a essayé de montrer que le bourgeon-polypide provenait à la fois de l'endocyste et du tissu funiculaire.

» Conformément à l'opinion de Joliet, dans les nombreuses espèces que j'ai étudiées, le polypide régénéré se forme toujours par une prolifération du tissu funiculaire, donnant un massif cellulaire dont l'évolution ultérieure est identique à celle du bourgeon massif des blastozoïdes jeunes. Cependant, le polypide ne se développe pas toujours au contact du corps brun, il peut se former en un point quelconque des tractus funiculaires et non seulement sa position varie d'une espèce à l'autre, mais encore dans la même espèce. Il est généralement central, mais il est aussi quelquefois pariétal, et alors sous-operculaire; toutefois dans ce dernier cas, contrairement à l'opinion de Haddon, c'est encore le tissu funiculaire qui fournit le bourgeon, et l'endocyste n'entre pas dans la constitution du polypide.

» Il résulte des observations précédentes : 1° que le polypide ne se présente sous la forme d'une invagination des parois zoœciales que dans l'oozoïde; partout ailleurs, le polypide débute sous une forme massive, et la cavité, ainsi que les deux couches cellulaires du bourgeon, ne sont que des formations secondaires, succédant au stade massif; 2° que le polypide de l'oozoïde, seulement, renferme des éléments représentant les trois feuillets embryonnaires. Dans les blastozoïdes, le polypide tire son origine d'éléments mésenchymateux, qui, dans les blastozoïdes jeunes, dérivent directement de l'épithélium ectodermique, tandis qu'ils dérivent du tissu funiculaire dans les blastozoïdes adultes, pour le polypide régénéré.

» De ces différents faits, il est permis de déduire quelques considérations générales relatives à la théorie des feuillets germinatifs; mais il est encore nécessaire de donner quelques indications sur l'origine des tissus constitutifs des blastozoïdes.

» L'ectoderme de la larve se transmet en partie au cystide et constitue, dans l'oozoïde, l'épithélium pariétal, l'endocyste. Dans les régions terminales du bryozoïde, l'endocyste joue le rôle d'un *protectoderme* et fournit par *cytulation* des éléments mésenchymateux. Parmi ceux-ci, les uns, conservant leurs caractères, représentent un *mésoderme de formation secondaire;* les autres perdent leurs prolongements et

entrent dans la constitution du bourgeon; enfin, il en est qui se différencient et se groupent de façon à continuer le tissu funiculaire de la zoœcie sous-jacente ou latérale, ou bien du stolon. L'endoderme larvaire ne disparaît pas par l'histolyse, ainsi que l'a avancé Prouho; il multiplie ses éléments et forme dans l'oozoïde l'ébauche du funicule. Ce dernier s'accroît par la différenciation d'éléments mésenchymateux produits par l'épithélium ectodermique, et la propriété qu'il a de former des éléments mésodermiques (ovules, spermatoblastes, amibocytes, phagocytes, etc.) le désigne comme représentant un *protendoderme*. Quant au mésoderne embryonnaire, dont quelques cellules ont joué le rôle de phagocytes auprès des produits de l'histolyse larvaire, il se transmet aux différents membres du bryozoïde, sans cesse rajeuni par les éléments mésodermiques secondaires.

» Je suis donc autorisé à conclure que les trois feuillets embryonnaires se perpétuent, dans une certaine mesure, à travers la colonie bryozoaire et que, s'ils entrent tous les trois dans la constitution du polypide de l'oozoïde, il n'en est pas de même pour le polypide des blastozoïdes. Par suite, la théorie des trois feuillets se trouve vérifiée une fois de plus dans le développement de l'embryon proprement dit. Mais il résulte de ce qui précède que la blastogénèse et la régénération qui, évidemment, ne peuvent être distinguées d'une façon absolue du développement embryonnaire, ne respectent pas d'une manière rigoureuse la spécialité des trois feuillets et semblent appelées à atténuer ce que la théorie a voulu y voir de trop radical. »

ZOOLOGIE. — *Sur les Géphyriens des grands fonds de la mer, recueillis par le* Travailleur *et le* Talisman. Note de M. **Louis Roule**, présentée par M. A. Milne-Edwards.

« Les Géphyriens recueillis dans les expéditions de dragages du *Travailleur* et du *Talisman* se distribuent en deux genres et six espèces. Tous appartiennent à la classe des *Siponculiens* (*Géphyriens inermes* des auteurs). Le *Sternaspis scutata* Rang., représenté par de nombreux exemplaires, n'est pas compris dans cette énumération.

» Ces espèces ont été prises à des profondeurs assez grandes, depuis 958^{m} jusqu'à 4255^{m}. Toutes proviennent de la partie de l'océan Atlantique placée au large de l'Espagne, du Maroc et du Sénégal.

» Le premier de ces genres, et le plus curieux, est *Phallosoma* Levinsen. Très voisin du Siponcle, il en diffère par la conformation de son extrémité postérieure, lisse et mince, privée de faisceaux musculaires et longitudi-

naux, et délimitée du reste du tronc par un épais bourrelet annulaire. Ce genre a été créé par Levinsen (*Systematisk-geografisk oversigt...*, Copenhague, 1883), pour deux espèces qui habitent les parties septentrionales de l'océan Atlantique et les mers qui s'y rattachent. L'espèce du *Talisman* ne s'écarte pas trop de l'une d'elles (*P. priapuloïdes* Koren et Danielssen); elle doit y être comprise. Dans les régions arctiques, elle vit depuis la zone sub-littorale jusqu'à 700^{m} et 800^{m} de profondeur. Par contre, dans les régions plus méridionales, elle manque à la zone sub-littorale et se trouve seulement dans la vase des grands fonds, par 800^{m} et 1000^{m}. Ce mode de distribution ressemble à celui de la plupart des autres animaux qui vivent à la fois dans les parties arctiques et sub-tropicales de l'océan Atlantique; tous se rapprochent plus de la côte vers le nord et, vers le sud, descendent davantage dans les profondeurs.

» Le second genre est *Phascolosoma* Leuck. Celui-ci renferme de nombreuses espèces, distribuées dans presque toutes les mers du globe, n'offrant entre elles, bien souvent, que des différences insignifiantes. Malgré cette quantité considérable d'espèces décrites, les cinq types recueillis par le *Talisman* n'entrent dans aucune d'elles. Seulement, ils présentent d'intéressants caractères d'ambiguïté entre ces dernières, comme entre le genre même dont ils font partie et les genres voisins, *Phascolion,* et surtout *Aspidosiphon*. Cette nature mixte est surtout révélée par l'étude des téguments et par celle des muscles rétracteurs de la trompe.

» Les téguments des phascolosomes portent souvent des papilles superficielles plus ou moins nombreuses, parfois assemblées en assez grand nombre dans plusieurs régions du corps. Trois des types du *Talisman* font une transition vers les *Aspidosiphons*. L'un recouvre sa face dorsale de papilles serrées, depuis la base de la trompe jusqu'à l'extrémité postérieure de son corps. Un autre divise ce revêtement dorsal en deux pièces épaissies, dont la première se place vers la base de la trompe, et la seconde sur le bout postérieur du corps; les bords de ces appareils se confondent progressivement avec les téguments voisins et non modifiés. Enfin le dernier, identique aux *Aspidosiphons,* possède deux boucliers semblables à ceux du précédent, mais plus épais encore, et pourvus de bords nettement circonscrits.

» Un autre passage vers les *Aspidosiphons* est donné par les muscles rétracteurs de la trompe. Dans l'un des types, ces muscles sont au nombre de quatre, et complètement séparés; seulement, les dorsaux se trouvent plus grêles que les ventraux. Dans un autre, les muscles dorsaux, tout en

conservant leur gracilité, se soudent aux ventraux, sur une étendue assez grande, par leur extrémité antérieure; le sommet de la trompe ne renferme alors que deux muscles principaux. Enfin, dans un dernier individu, les dorsaux sont fort étroits et courts, alors que les ventraux s'unissent entre eux par leur extrémité antérieure. Il suffit de continuer cette série progressive d'amincissement, compliqué de soudures, pour aboutir à la conformation caractéristique des *Aspidosiphons :* l'absence des muscles dorsaux et la liaison antérieure des ventraux.

» Chacun de ces types n'est représenté, dans la collection recueillie, que par un individu, deux au plus. Il est difficile de savoir, par suite, si chacun correspond à une espèce définie, ou si sa structure n'est pas le résultat d'une variation individuelle. Mais, en tenant compte des descriptions faites par les auteurs sur les autres espèces, on est obligé d'admettre, après cette étude comparative, que la plupart de ces dernières n'ont aucune valeur taxonomique précise. Malgré l'ampleur apparente des différences qui les séparent, ces espèces se lient entre elles par des transitions si ménagées, et combinent si complètement leurs particularités, qu'il faut les considérer comme des variétés locales, capables à leur tour d'offrir des variations individuelles fort étendues. L'espèce bien affirmée n'existe pas dans le genre *Phascolosome;* il est un de ceux qui, doués d'une plasticité considérable, s'émiettent en un chiffre élevé de formes secondaires, suivant l'habitat, ou suivant les nécessités de l'organisation intime.

» De telles constatations, même effectuées sur un groupe restreint comme l'est un genre, ont toujours de l'importance; elles servent à confirmer les notions générales de la Biologie. C'est par l'accumulation de pareils faits que ces données s'établissent, se complètent et s'imposent. Dans le cas particulier du Phascolosome, les principes de la Biomécanique et ceux de la corrélation organique s'appliquent dans les modifications subies à la fois par les téguments et par les muscles rétracteurs de la trompe. Les lois de l'évolution y trouvent aussi matière à confirmation directe, puisque les espèces ne sont pas tranchées, passent les unes aux autres, mélangent leurs caractères et s'allient aux groupes voisins. Ce genre est encore en voie de transformation. Il se morcelle en un grand nombre de types peu dissemblables, et ne se divise point en espèces précises, dont les variations s'enserrent dans des limites peu éloignées. »

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les graines de* Phaseolus *attaquées par* le Colletotrichum Lindemuthianum *Br. et C.* Note de M. **Edmond Gain**, présentée par M. Gaston Bonnier.

« Le *Colletotrichum Lindemuthianum* Br. et C. (syn. *Glœosporium Lindemuthianum* Sacc. et Magnus) produit, comme on le sait, une maladie des gousses du Haricot, ordinairement appelée *anthracnose*. Ce Champignon a été surtout étudié en 1883, par B. Franck ([1]), qui, à cette époque, le considérait comme peu connu; puis par Comes ([2]), Briosi et Cavara ([3]), Prillieux ([4]). Il restait à préciser les conséquences du parasitisme du Champignon sur les graines, qui peuvent aussi être atteintes.

» Quand les gousses sont attaquées, il arrive fréquemment que les graines avortent complètement; mais si l'invasion est tardive, il se peut qu'elles arrivent à complète maturité. D'après mes cultures expérimentales, les graines non attaquées, provenant de gousses malades, ont la même valeur que celles qui proviennent de gousses saines. Pour les graines anthracnosées, il n'en est pas de même.

» L'influence du Champignon parasite est surtout variable suivant que le mycélium a pénétré ou non au delà du tégument qui protège l'embryon.

» Densité des graines. — La densité des graines atteintes est plus faible que celle des graines saines de même poids.

» Voici des chiffres obtenus par la méthode du flacon et s'appliquant à des lots de graines de provenances très diverses.

Haricot beurré nain du Mont-Dore.	1er lot.	2e lot.	3e lot.	4e lot.
Densité des graines saines............	1,285	1,257	1,254	1,270
Densité des graines attaquées.........	1,241	1,193	1,196	1,210
Dépréciation centésimale de la densité.	3,43 %	4,8 %	4,8 %	4,7 %

» Ces derniers nombres s'appliquent à des lésions d'importance moyenne. Si l'on choisit des graines toutes très envahies, la dépréciation peut atteindre 7 à 8 pour 100.

» Pouvoir germinatif. — En faisant à la main le triage des graines présentant des traces d'anthracnose sur le tégument, on a obtenu une propor-

([1]) B. Franck, *Ueber einige neue und weniger bekannte Pflanzenkrankheiten* (*Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft*, t. I; 1883).

([2]) Comes, *Crittogamia agraria*, p. 474.

([3]) Briosi et Cavara, *I Funghi parassiti dalle Plante coltivate od utile*, n° 119.

([4]) Ed. Prillieux, *Maladies des plantes agricoles*, t. II, p. 322.

tion de 5 à 16 pour 100 de graines malades, dans des lots de semences commerciales d'origines très diverses.

» De plus, la maladie a été reconnue par nous dans de très nombreuses variétés différentes de haricots cultivés (haricot noir hâtif de Belgique, haricot coco bicolore prolifique, haricot gris zébré, haricot du bon jardinier, haricot riz, haricot flageolet rouge, haricot suisse blanc, haricot jaune d'or, etc.). Toujours une fraction variable des réserves est perdue pour la graine, comme dans le cas des insectes parasites des graines.

» Parmi les graines attaquées par le Champignon quelques-unes ont perdu le pouvoir germinatif, d'autres germent mais ordinairement ne sont pas viables.

» Pour 100 germinations de graines de Haricot beurré nain du Mont-Dore à téguments atteints, les essais ont donné comme résultats moyens :

	Graines	
	saines.	attaquées.
1° Graines sans pouvoir germinatif	2	10
2° Graines à germes non viables	»	8
3° Plantes à cotylédons atteints mais viables à moins d'invasion ultérieure sur la tige	»	36
4° Plantes viables à cotylédons intacts sans dépréciation (1)	98	46

» Il est à noter que, si l'on choisit des graines dont les cotylédons sont atteints par le parasite sur $\frac{1}{20}$ de leur volume au moins, presque toutes ces graines se rangent dans les deux premiers groupes et par conséquent sont sans aucune valeur.

» Les graines du troisième groupe, atteintes et viables, ont une vitalité très amoindrie. En culture expérimentale, pendant une période pluvieuse, nuisible comme on le sait aux jeunes *Phaseolus,* 91 pour 100 de graines saines germées ont résisté; tandis que, pour celles qui étaient plus ou moins anthracnosées, 31 pour 100 seulement des graines germées ont survécu.

» Propagation de la maladie par les graines. — 1° *Expériences de laboratoire.* — Les graines saines peuvent être facilement inoculées avec les spores, et présentent rapidement les lésions caractéristiques de la maladie. Avec une lancette stérilisée à la flamme, si l'on touche une lésion de graine pourvue de fructifications, et qu'on pique un cotylédon d'une graine saine, le Champignon s'y développe et y fructifie bientôt. En plaçant au contact une graine anthracnosée et une graine saine un peu blessée, ou même parfois intacte, un foyer mycélien se développe sur cette dernière.

(1) Le tégument seul avait été atteint dans le cas des graines attaquées.

» Pour juger du rôle effectif du sol dans la propagation possible de la maladie, l'expérience suivante a été réalisée : deux séries de soucoupes, contenant de la terre fine humide, ont été stérilisées à l'autoclave marquant 130° pendant deux périodes de une heure et demie à vingt-quatre heures d'intervalle.

» On a placé ensuite 10 graines saines dans chaque soucoupe. Les soucoupes de la première série ont reçu en outre, avant le semis, 10gr de terre fine provenant d'un pot où des graines anthracnosées avaient germé et péri sous les atteintes de la maladie. Cette terre renfermait donc les spores du *Colletotrichum*.

» Voici les résultats :

» *Première série.* — Terre ensemencée avec les spores : on obtient 0, 1 ou 2 plantes saines par soucoupe, soit plus de 80 pour 100 de plantes atteintes périssant bientôt.

» *Deuxième série.* — On n'obtient que des plantes saines : quand on fait des expériences en pots sur sol ordinaire non stérilisé, les pots qui ont reçu des graines, attaquées plus ou moins sur les cotylédons, n'ont donné que des plantes non viables, qui toutes ont péri avant le développement de la troisième feuille. Dans ce cas, on constate que le sol s'est ensemencé en spores pendant la levée; les tiges, en effet, sont souvent ulcérées à la base par le Champignon qui, là aussi, fructifie abondamment. Le sol exerce ainsi une action secondaire très nuisible.

» 2° *Expériences sur le terrain.* — Des cultures expérimentales comparatives ont été faites avec des graines saines et des graines attaquées. Les graines employées étaient de même poids pour les deux lots et le semis a été fait en paquets, sans précautions spéciales, afin que les résultats soient applicables à la pratique horticole.

» L'origine des graines étant différente pour chaque expérience, et le triage basé sur les apparences extérieures du tégument, voici la proportion centésimale des plantes développées jusqu'à floraison :

	Plants provenant de graines	
	saines.	attaquées.
1re expérience................	75	40
2e »	70	60
3e »	68	38
4e »	80	17
5e »	84	10

» Les graines dites *attaquées* sont celles qui, d'après l'extérieur, avaient été jugées telles avant le semis. Comme il y a des degrés dans l'intensité de développement du parasite sur les graines, cela explique les différences fournies par certains lots de graines. D'ailleurs, sur les sols portant des graines attaquées, les tiges des plantes sont souvent atteintes pendant la végétation, ce qui explique encore les résultats différents. La maladie paraissant en voie d'extension considérable, on voit l'importance d'un triage préventif pour éviter la propagation rapide de l'anthracnose du Haricot par les graines de semences.

» Il nous reste à étudier si le parasite présente quelques formes spéciales caractéristiques de certaines variétés de *Phaseolus*. Nos premières expériences d'inoculations faites pour résoudre cette question prouvent que les spores du *Colletotrichum*, prises sur le Haricot beurré du Mont-Dore, peuvent passer sur quelques autres variétés de *Phaseolus* toutes différentes.

» *Conclusions.* — 1. Les graines qui subissent le parasitisme du *Colletotrichum Lindemuthianum* Br. et C. présentent une diminution de densité.

» 2. Elles peuvent perdre le pouvoir germinatif, ou donner des plantes non viables, ou moins résistantes, ou moins développées.

» 3. L'extension de la maladie par les graines parasitées est active, grâce à la propagation facile qui se fait par l'intermédiaire du sol envahi par les spores.

» 4. Un triage à la main, basé sur l'examen attentif de l'extérieur des graines, peut débarrasser les lots de semences de presque toutes les graines dangereuses. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur le déplacement, vers l'Est, des cours d'eau qui rayonnent du Plateau de Lannemezan.* Note de M. **L.-A. Fabre**, présentée par M. de Lapparent.

« L'étude d'une carte topographique du Plateau de Lannemezan permet de constater les faits suivants :

» Les cours d'eau principaux, tels que la Save, le Gers, les Baïses, qui descendent en éventail du sommet du Plateau dans un secteur sensiblement orienté sud-sud-ouest à nord-nord-est, ont des tracés légèrement convexes vers l'est sur les 40^{km} ou 50^{km} de leur cours supérieur.

» Ils ont deux séries d'affluents directs : les plus considérables suivent au début, de part et d'autre du cours d'eau collecteur, des directions parallèles à ce dernier ; les autres, moins importants, et qui lui sont tous normaux, sont cantonnés sur les rives gauches, tandis que les rives droites n'en présentent que rarement.

» Le figuré du terrain indique des rives gauches en pente douce, des rives droites escarpées, presque en falaises. Diverses coupes géologiques faites à travers le département du Gers [1] ont mis cette opposition en évidence : ce sont des profils en lame de scie, les dents ayant à l'exposition ouest (versants de rive droite) des retombées presque verticales qui tranchent avec les lignes largement étalées de l'exposition est.

» L'observation des faits sur le terrain du Plateau prouve que les cours d'eau progressent vers l'est, délaissant leur rive occidentale.

» La partie sud du Plateau a fait l'objet d'une remarquable étude géolo-

---

(1) E. Jacquot, *Géologie et agronomie du Gers*.

gique en 1894 ([1]); profitant de ce travail, j'ai pu le poursuivre dans la région septentrionale traversée par les cours d'eau ci-dessus. Nulle part on ne trouve de roches compactes en masse un peu importante; on ne rencontre partout, et sur plusieurs centaines de mètres de puissance ([2]), que des argiles pures ou caillouteuses provenant d'alluvions miocènes. Elles sont subordonnées à un dépôt torrentiel argilo-siliceux et caillouteux de l'époque pliocène ([3]). Çà et là pointent des anticlinaux crétacés fréquemment marneux, se rattachant au soulèvement des Petites-Pyrénées, ou des mollasses miocènes de l'Armagnac.

» L'ensemble du Plateau constitue donc une masse imperméable aux eaux sauvages et susceptible d'être désagrégée par elles. Il est dès lors naturel de chercher à rattacher à des actions de ruissellement et de torrentialité l'érosion toute spéciale des vallées ci-dessus.

» Le régime des vents d'ouest-nord-ouest est prépondérant dans la plaine d'Aquitaine ([4]); la formation des dunes de Gascogne doit lui être en majeure partie attribuée ([5]), ainsi que le développement plus considérable à l'est qu'à l'ouest des grands glaciers pyrénéens ([6]). Ces vents déterminent de grandes condensations atmosphériques au voisinage immédiat de la chaîne, dans la région des Plateaux. Sur ces derniers, les versants de rive droite orientés sud-nord reçoivent la pluie en plus grande masse et avec plus d'intensité : il y a donc exagération de ruissellement, la pénétration dans le sous-sol étant très restreinte. D'où la formation, sur les versants de rive droite, d'une multitude de ruisselets, de petits ravins fréquemment abrupts à profils très relevés et tellement réduits, en projection horizontale que les Cartes, même celle au $\frac{1}{80000}$, ne les figurent pas.

» A cette action s'ajoute celle qui résulte de la constitution minéralogique du sol du Plateau. L'argile pure ne s'érode que très lentement si elle est soustraite aux influences atmosphériques : sous leur action, elle se délite rapidement par tranches prismatiques, sur toute la hauteur d'une couche sédimentaire. L'exposition ouest des versants de rive droite, et la

([1]) M. Boule, *Le plateau de Lannemezan et les alluvions anciennes de la Garonne et de la Neste:* 1894.

([2]) Leymerie, *Géologie et paléontologie de la Haute-Garonne*, p. 837; 1881.

([3]) M. Boule, *loc. cit.*

([4]) Raulin, *Divers.*

([5]) De Lapparent, *Traité de Géologie*, p. 139.

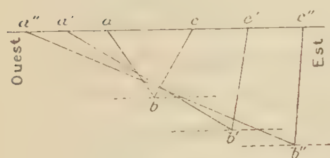
([6]) Schrader, *An. Club A. F.* 1877; et *Bulletin Société Ramond*, 11e année, p. 93.

dénudation forestière qui a été des plus intenses sur le Plateau, accentueront ces causes de désagrégation, auxquelles il convient d'ajouter des glissements nombreux et permanents, résultant des infiltrations pluviales jusqu'aux argiles. Sur les rives gauches très étalées, les dépôts détritiques, résultant du talutage naturel et d'un entraînement torrentiel limité, couvrent la presque totalité des versants; les eaux sauvages s'infiltrent facilement jusqu'aux argiles sous-jacentes, le ruissellement superficiel est nul : les petits ruisseaux suivent naturellement la ligne de plus grande pente qui est aussi celle de la direction des vents de pluie.

» L'exagération du ruissellement sur les versants de rive droite irait évidemment à l'encontre d'une dérivation du cours d'eau principal vers l'est, si ce dernier n'avait lui-même un régime absolument torrentiel. Les pentes des thalwegs varient de 2 à 3,8 pour 100 sur le sommet du Plateau; les rivières y sont donc de véritables torrents, sujets à des crues violentes et rapides. Les eaux n'ont aucune peine à affouiller et entraîner les apports constants des ravins de rive droite : ils sont déposés à l'aval suivant la loi de triage et de dispersion des matériaux, les plus considérables (gros

Haute vallée du Gers.

Progression des érosions abc, a' b' c', a'' b'' c''.



Coupe schématique suivant le parallèle de Laran (Hautes-Pyrénées).



1, Lannemezan (M. Boule), pliocène; 2, Argiles et cailloux kaolinisés; 3, Argiles pures rouges; 4, Argiles et cailloux siliceux; 5, Diluvium; 6, Marnes et mollasses miocènes; 7, Calcaires et marnes crétacés.

cailloux silicieux du Lannemezan) restant sur place pour enrocher le lit de la rivière et limiter son approfondissement.

» Il se produit donc deux actions consécutives, parfois simultanées dans les allures des cours d'eau considérés :

» 1° Érosion par ruissellement ou délitement des berges de rive droite;

» 2° Déblaiement par voie torrentielle des matériaux déplacés.

» Cette double action a pour conséquence la dérivation vers l'Est du cours d'eau principal collecteur.

» On a souvent fait intervenir l'influence de la rotation terrestre ([1]) pour expliquer la tendance que manifestent certaines rivières, notamment dans la région pyrénéenne, à dériver vers l'est. On a mis le problème en équation et généralisé la *loi* en l'appliquant à tous les cours d'eau de l'hémisphère boréal qui suivent un méridien ([2]). Il est prouvé ([3]) aujourd'hui que cette influence, si elle existe, est négligeable; l'épanouissement en *delta* des alluvions d'estuaires de certains fleuves, comme le Rhône et le Nil, est contre elle. Sur le versant français pyrénéen, nombre de rivières, et en particulier tous les Gaves, ont eu leurs dernières expansions torrentielles nettement orientées vers l'Océan. Sur le Plateau de Lannemezan, en particulier, cette dérivation ne paraît due qu'à des causes météorologiques et géologiques. »

PATHOLOGIE. — *Sur les applications cliniques de la Radiographie.* Note de M. **Garrigou**, présentée par M. Potain. (Extrait.)

L'auteur insiste sur ce point, que la Radioscopie montre le contour et les mouvements du cœur et du foie; mais les autres organes restent un peu dans le vague. La Radiographie donne des résultats plus précis et plus complets.

« Avec un bon appareil, un éclairement convenablement mesuré et une position convenable du sujet, on peut obtenir de bonnes épreuves du thorax, en trente à quarante secondes. Il importe que la plaque sensible soit placée sur la face du thorax la plus voisine de l'organe dont on veut obtenir l'image. On obtient une image très nette du foie, en laissant passer les rayons à l'instant seulement où l'organe atteint une des extrémités de sa course oscillante. Cela peut se faire aussi pour le cœur, mais plus difficilement.

» La Radiographie permet d'apprécier les changements de volume du cœur ou du foie, la dilatation de l'aorte, le déplacement des reins. On peut quelquefois obtenir l'image du gros intestin et de son contenu. »

M. Garrigou a obtenu trois fois la radiographie du rectum, une fois celle d'une tumeur du petit bassin.

([1]) Babinet, *Comptes rendus,* t. XLIX, p. 795; 1859. Leymerie, *loc. cit.,* E. Reclus, *La France,* t. II, p. 124.

([2]) *Revue de Comminges,* p. 271; 1886.

([3]) De Lapparent, *Traité de Géologie,* p. 189 1894.

M. L. **Delvalez** demande l'ouverture d'un pli cacheté qui a été déposé par lui le 20 juin 1898 et inscrit sous le numéro 6023.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient la Note suivante, sur des « Photographies colorées obtenues directement » :

« J'ai établi dans une Note précédente (7 octobre 1895) les faits suivants :

» 1° Si l'on immerge, dans un mélange d'acétates de cuivre et de plomb, une lame de laiton formant électrode parasite, et qu'on fasse passer un courant dans le liquide, il entre d'un côté de la lame un flux d'électricité de densité décroissante du bord au milieu, flux qui va sortir symétriquement par la deuxième moitié;

» 2° Les lignes d'égale densité de flux sont marquées par des dépôts identiques qui, du côté du flux sortant, sont des lames minces isochromatiques de peroxyde de plomb.

» D'autre part, les expériences anciennes de Becquerel, celles de Rigollot, etc. ont montré que, si l'on éclaire différemment deux lames d'argent, de cuivre, placées dans un électrolyte, on établit dans le circuit qui les réunit une force électromotrice caractéristique des éclairements.

» Dès lors, en étendant cette propriété à la lame de laiton précédente, on en déduit la conséquence suivante :

» Si différents points d'une lame *unique* de laiton immergée dans le bain d'acétate sont inégalement éclairés, il en résultera des courants locaux circulant dans le liquide et se fermant par la lame.

» Ces courants produiront l'électrolyse, c'est-à-dire des dépôts de bioxyde de plomb en certains points, et, au bout d'un même temps, les points également éclairés seront marqués eux aussi par des couleurs identiques, couleurs variant avec la valeur de l'éclairement.

» *Vérification.* — L'expérience vérifie absolument cette déduction : voici mes premiers résultats :

» 1° Après une heure de pose, un objet *rouge* a donné une teinte *rouge* sur la lame. Je me propose de recommencer cette expérience avec un objet multicolore;

» 2° En mettant le bain en plein soleil et projetant sur la lame *l'ombre* d'une feuille, etc., on obtient, en dix minutes, une silhouette nette de l'objet interposé;

» 3° Il en résulte immédiatement qu'un négatif photographique donnera sur la lame un positif coloré. En effet, en dix minutes, vingt au plus, en plein soleil, on obtient une photographie colorée sur la lame de laiton. Les noirs du négatif donnent la couleur jaune clair du laiton à peine altérée; les ombres donnent, au bout du même temps et selon leur opacité, du vert très foncé, du jaune fauve, du rouge plus ou moins pur, etc. La plaque doit être lavée à grande eau, puis essuyée immédiatement; exposée à l'air et à la lumière, elle s'altère, mais *très lentement.* L'ensemble est peu agréable à l'œil et parait flou; mais, si on la regarde à travers un verre rouge, la photographie, sous une incidence convenable, devient nette et les couleurs de l'objet primitif sont presque reproduites.

» En somme, la lame de laiton recouverte du mélange d'acétates constitue une plaque sensible d'un nouveau genre, traduisant de plus par des *couleurs* l'impression lumineuse reçue.

» Je me propose :

» 1° De rechercher un métal blanc et une solution convenable, fer et tartrate d'antimonyle et de potassium par exemple, possédant les mêmes propriétés, de façon que la couleur du métal sous-jacent ne complique pas les résultats;

» 2° De photographier un spectre, puis d'utiliser le négatif comme il est dit précédemment;

» 3° De voir si les dépôts précédents ne sont pas dus à une force électromotrice d'ordre thermique. »

A cette Note, l'Auteur ajoute aujourd'hui les faits suivants :

« Un mélange de tartrate de cuivre et d'émétique peut remplacer les acétates.

» Le spectre projeté sur la lame donne une impression bleue uniforme.

» Les dépôts observés ne sont pas causés par une différence de température. »

M. L. Somzée appelle l'attention de l'Académie sur une brochure qu'il a publiée en 1887, à Bruxelles, sur « les collisions en mer et les moyens de les éviter ». Il a recommandé, en particulier, « l'installation à bord des navires d'un système permettant, en temps de brouillard notamment, d'échanger des signaux électriques à distance suffisante, sans l'emploi de fil continu, en faisant usage de la conductibilité de l'eau salée ».

M. A. Foix adresse une Note relative à la propagation des ondes sphériques lumineuses.

M. L. Lebert adresse une Note relative à un bolide observé au Havre le 4 juillet 1898, à $8^h 10^m 8^s$ du soir.

Ce bolide a été particulièrement remarquable par son ascension lente, du nord à l'ouest-sud-ouest, et par sa brusque disparition.

A 4 heures et demie, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures trois quarts. M. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 18 juillet 1898.

Bulletin des Sciences mathématiques, rédigé par MM. Gaston Darboux et Jules Tannery. Deuxième série. Tome XXII. Juin 1898. Paris, Gauthier-Villars, 1898; 1 fasc. in-8°.

Bulletin astronomique, fondé en 1884 par E. Mouchez et F. Tisserand, publié par l'Observatoire de Paris. Commission de rédaction : H. Poincaré, Président; G. Bigourdan, O. Callandreau, H. Deslandres, R. Radau. Tome XV. Juillet 1898. Paris, Gauthier-Villars, 1898; 1 fasc. in-8°.

Traité d'Algèbre supérieure, par Henri Weber, Professeur de Mathématiques à l'Université de Strasbourg. *Principes. Racines des équations. Grandeurs algébriques. Théorie de Galois.* Paris, Gauthier-Villars, 1898; 1 vol. grand in-8°. (Présenté par M. Appell.)

Les défenses naturelles de l'organisme, Leçons professées par A. Charrin, Professeur remplaçant au Collège de France, etc. Paris, Masson et Cie, 1898; 1 vol. grand in-8°. (Présenté par M. d'Arsonval.)

Société de Médecine légale de France, fondée le 10 février 1868. *Bulletin.* Tome XIV, 1re et 2e partie. Tome XV, 1re partie. Paris, J.-B. Baillière, 1898; 3 fasc. in-8°.

Annales de la Faculté des Sciences de Marseille. Tome VIII, fascicules V à X. Marseille, Barlatier; 6 fasc. in-4°.

Archives italiennes de Biologie, sous la direction de A. Mosso, Professeur de Physiologie à l'Université de Turin. Tome XXIX, fasc. II. Turin, Hermann Lœscher, 1898; 1 vol. in-8°.

Annales de l'observatoire magnétique et météorologique de l'Université Impériale à Odessa, par A. Klossowsky. Odessa, 1898; 1 vol. in-4°.

Nova acta Regiæ Societatis Scientiarum upsaliensis. Seriei tertiæ. Vol. XVI, fasc. II, 1898; 1 vol. in-4°.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 18 juillet 1898.

Bulletin des Sciences mathématiques, rédigé par MM. Gaston Darboux et Jules Tannery. Deuxième série. Tome XXII. Juin 1898. Paris, Gauthier-Villars, 1898; 1 fasc. in-8°.

Bulletin astronomique, fondé en 1884 par E. Mouchez et F. Tisserand, publié par l'Observatoire de Paris. Commission de rédaction : H. Poincaré, Président; G. Bigourdan, O. Callandreau, H. Deslandres, R. Radau. Tome XV, Juillet 1898. Paris, Gauthier-Villars, 1898; 1 fasc. in-8°.

Traité d'Algèbre supérieure, par Henri Weber, Professeur de Mathématiques à l'Université de Strasbourg. Principes. Racines des équations. Grandeurs algébriques. Théorie de Galois. Paris, Gauthier-Villars, 1898; 1 vol. gr. in-8°. (Présenté par M. Appell.)

Les [illegible], [illegible], Professeur remplaçant au Collège de France, etc. Paris, Masson et Cie, 1898; 1 vol. grand in-8°. (Présenté par M. d'Arsonval.)

Société de Médecine légale de France. [illegible]. Tome XIV, 2e et 3e parties. Tome XV, 1re partie. Paris, J.-B. Baillière, 1898; 3 fasc. in-8°.

Annales de la Faculté des Sciences de Marseille. Tome VIII, fascicules VI à X. Marseille, Barlatier; 5 fasc. in-4°.

Archives italiennes de Biologie, sous la direction de A. Mosso, Professeur de Physiologie à l'Université de Turin. Tome XXIX, fasc. II. Turin, Hermann Loescher, 1898; 1 vol. in-8°.

Annales de l'Observatoire magnétique et météorologique de l'Université impériale à Odessa, par A. Klossovsky. Odessa, 1897; 1 vol. in-4°.

Nova acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis. Seriei tertiae. Vol. XVII, fasc. II. 1898; 1 vol. in-4°.